

German OLS 101 62 645 A1

Filed: 20.12.2001

Cognis Deutschland GmbH & Co KG

Surfactant granules with dissolution rate improved by the addition of modified polyacrylic acid salts

Abstract: The invention is in the field of solid laundry, dishwashing and cleaning compositions and relates to surfactant granules with an improved rate of dissolution obtained by the addition of modified polyacrylic acid salts, to a method for their manufacture, and to their use.

Description

Field of the invention

[0001] The invention is in the field of solid laundry, dishwashing and cleaning compositions and relates to surfactant granules with an improved rate of dissolution obtained by the addition of modified polyacrylic acid salts, to a method for their manufacture, and to their use.

Prior art

[0002] Surfactants in granule form are preferred today for manufacturing solid laundry, dishwash and cleaning compositions. A great variety of methods are suitable for the manufacture of such products. However, a feature that is common to commercially-available surfactant granulates is their poor rate of dissolution especially in cold water. For this reason, and despite the inclusion of large amounts of disintegrating agents, detergent tablets based on alkyl sulphates or alkyl glucoside granules cannot be used direct in the dispensing drawer of a washing machine but have to be added direct to the wash.

[0003] The aim of the present invention is therefore to provide surfactant granulates that disintegrate rapidly on contact with cold water without forming a gel phase, so that the shortcomings of the prior art can be remedied effectively.

Description of the invention

[0004] The invention relates to surfactant granulates with an improved rate of dissolution obtained by granulating anionic and/or nonionic surfactants in the presence of not more than 6% by weight of modified polyacrylic acid salts as the disintegration aid and optionally compacting same.

[0005] It has been found surprisingly that the granulates of the invention not only exhibit an excellent washing and cleaning action, but they also have an improved rate of dissolution which in particular enables them to be used to manufacture detergent tablets that can be dosed directly via the dispensing drawer of a washing machine. Further disintegration aids are not necessary for the manufacture of such tablets.

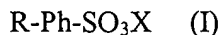
[0006] The present invention also relates to a process for the manufacture of surfactant granules with an improved rate of dissolution, wherein anionic and/or nonionic surfactants are granulated in the presence of not more than 6% by weight of modified polyacrylic acid salts and optionally compacted.

Anionic surfactants

[0007] Typical examples of anionic surfactants are soaps, alkylbenzenesulphonates, alkane sulphonates, olefin sulphonates, alkyl ether sulphonates, glycerol ether sulphonates, α -methyl ester sulphonates, sulphofatty acids, alkyl sulphates, fatty alcohol ether sulphates, glycerol ether sulphates, hydroxy mixed ether sulphates, monoglyceride(ether) sulphates, fatty acid amide (ether) sulphates, mono and dialkyl sulphosuccinates, mono and dialkyl sulphosuccinamates, sulphotriglycerides, amide soaps, ether carboxylic acids and their salts, fatty acid isethionates, fatty acid sarcosinates, fatty acid taurides, N-acylamino acids such as for example acyl lactylates, acyl tartrates, acyl glutamates and acyl aspartates, alkyl oligoglucoside sulphates, protein-fatty acid condensates (in particular wheat-based plant products) and alkyl(ether)phosphates. If the anionic surfactants contain polyglycol ether chains, these can have a conventional homologue distribution but preferably they have a narrow homologue distribution. Preferably, there are used alkylbenzenesulphonates,

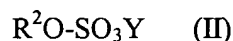
alkyl/alkenyl sulphates, soaps, alkane sulphonates, olefin sulphonates and/or methyl ester sulphonates as well as mixtures thereof.

[0008] Preferred alkylbenzenesulphonates preferably conform to formula (I)



wherein R is a branched, but preferably a linear, alkyl residue with from 10 to 18 carbon atoms, Ph is a phenyl residue, and X represents an alkali metal and/or alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium. Of these, there are especially useful dodecylbenzenesulphonates, tetradecylbenzenesulphonates, hexadecylbenzenesulphonates as well as their technical mixtures in the form of the sodium salts.

[0009] Especially preferred is the use of alkyl and/or alkenyl sulphates, also often known as fatty alcohol sulphates, which are the sulphation products of primary and/or secondary alcohols and preferably conform to formula (II):



wherein R^2 is a linear or branched aliphatic alkyl and/or alkenyl residue with from 6 to 22, preferably from 12 to 18 carbon atoms, and Y represents an alkali metal and/or alkaline earth metal, ammonium, alkylammonium, alkanolammonium or glucammonium. Typical examples of alkyl sulphates that are useful for the purposes of the present invention are the sulphation products of hexanol, octanol, decanol, 2-ethylhexyl alcohol, lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, palmoleyl alcohol, stearyl alcohol, isostearyl alcohol, oleyl alcohol, elaidyl alcohol, petroselinyl alcohol, arachyl alcohol, gadoleyl alcohol, behenyl alcohol and erucyl alcohol, as well as their technical mixtures obtained by high-pressure hydrogenation of technical methyl ester fractions or aldehydes from Roelen oxo synthesis. The sulphation products can preferably be used in the form of their alkali metal salts and in particular their sodium salts.

[0010] Especially preferred are alkyl and/or alkenyl sulphates based on C_{16/18} tallow fatty alcohols or plant fatty alcohols having a comparable C-chain distribution, in the form of their sodium salts. In the case of branched primary alcohols, these are oxo alcohols for example obtained by reacting carbon monoxide and hydrogen with alpha-olefins using the Shop process. Such alcohol mixtures are available in commerce under the trade names Dobanol® and Neodol®. Suitable alcohol mixtures are Dobanol 91®, 23®, 25®, 45®. Oxo alcohols obtained by the addition of carbon monoxide and hydrogen to olefins in the classic Enichema or Condea oxo process are a further possibility. These alcohol mixtures are a mixture of highly-branched alcohols. Such alcohol mixtures are available in commerce under the trade name Lial®. Suitable alcohol mixtures are Lial 91®, 111®, 123®, 125®, 145®.

[0011] Especially preferred are alkyl and/or alkenyl sulphates based on plant fatty alcohols which are substantially - that is to say to the extent of at least 10% - unsaturated and have iodine values of 20-130, preferably 20-110, in particular 20-85, and a conjugate content of less than 6% by weight, preferably 4.5% by weight. The alkenyl residue can be derived from primary unsaturated alcohols. Typical examples of unsaturated alcohols are undecen-1-ol, lauroleyle alcohol, myristoleyle alcohol, palmitoleyle alcohol, petroselaidyle alcohol, oleyl alcohol, elaidyle alcohol, ricinoleyle alcohol, linoleyle alcohol, linolenyle alcohol, gadoleyle alcohol, arachidonyl alcohol, erucyle alcohol, brassidyle alcohol, palmoleyle alcohol, petroselinylyl alcohol, as well as mixtures thereof and mixtures of unsaturated and saturated fatty alcohols.

Nonionic surfactants

[0012] Nonionic surfactants also useful for the purposes of the invention as granule surfactant components include for example fatty alcohols, fatty alcohol polyglycol ethers, alkylphenol polyglycol ethers, fatty acid polyglycol esters, fatty acid amide polyglycol ethers, fatty amine polyglycol ethers, alkoxylated triglycerides, mixed ethers and mixed formals, alk(en)yl oligoglycosides, fatty acid N-alkylglucamides, protein hydrolysates (in particular wheat-based plant products), polyol fatty acid esters, sugar esters, sorbitan esters, polysorbates and amine oxides.

[0013] If the nonionic surfactants contain polyglycol ether chains, these can have a conventional homologue distribution but preferably they have a narrow homologue distribution.

[0014] Preferably there are used nonionic surfactants that can be dried, in particular alkyl and/or alkenyl oligoglycosides preferably conforming to formula (III)



wherein R^3 is an alkyl and/or alkenyl residue with from 4 to 22 carbon atoms, G is a sugar residue with 5 or 6 carbon atoms and p has a value of from 1 to 10. They can be obtained by the usual methods used in preparative organic chemistry. Mention can be made of EP 0301298 A1 and WO 90/03977 as being representative of the extensive literature in this field. The alkyl and/or alkenyl oligoglycosides can be derived from aldoses or ketoses with 5 or 6 carbon atoms, preferably from glucose. Preferred alkyl and/or alkenyl oligoglycosides are therefore alkyl and/or alkenyl oligoglucosides. The subscript p in general formula (III) refers to the degree of oligomerisation (DP), in other words the distribution of mono- and oligoglycosides, and has a value between 1 and 10. While p must always be a whole number in any given compound and can in particular have values $p = 1 - 6$ herein, p for a specific alkyl oligoglycoside is an analytically-determined arithmetic quantity which is usually a fractional number. Preferably alkyl and/or alkenyl oligoglycosides with an average degree of oligomerisation p of from 1.1 to 3.0 are used.

[0015] For practical applications reasons, there are preferred alkyl and/or alkenyl oligoglycosides whose degree of oligomerisation is less than 1.7 and more particularly lies between 1.2 and 1.4. The alkyl or alkenyl residue R^3 can be derived from primary alcohols with 4 to 11, preferably 8 to 10 carbon atoms. Typical examples are butanol, hexanol, octanol, decanol and undecyl alcohol, as well as their technical mixtures, for example as are obtained from the hydrogenation of technical fatty acid methyl esters or in the hydrogenation of aldehydes from Roelen oxo synthesis.

[0016] Preferred are alkyl oligoglucosides with a chain length of C₈-C₁₀ (DP = 1 - 3) that are obtained as the head product in the distillative separation of technical C₈-C₁₈ coconut fatty alcohol and which can contain less than 6% by weight C₁₂ alcohol as an impurity, as well as alkyl oligoglucosides based on C_{9/11} oxo alcohols (DP = 1-3). The alkyl or alkenyl residue R³ can also be derived from primary alcohols with 12-22, preferably 12-14 carbon atoms. Typical examples are lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, palmoleyl alcohol, stearyl alcohol, isostearyl alcohol, oleyl alcohol, elaidyl alcohol, petroselinyl alcohol, arachyl alcohol, gadoleyl alcohol, behenyl alcohol, erucyl alcohol, brassidyl alcohol and technical mixtures thereof which can be obtained as described hereabove. Alkyl oligoglucosides based on hydrogenated C_{12/14} coconut alcohol with a DP of 1-3 are preferred.

[0017] There can also be present fatty alcohols that are derived from an alkyl and/or alkenyl residue with from 4 to 22 and preferably from 8 to 18 and in particular from 12 to 16 carbon atoms.

[0018] The fatty alcohol can be used in a separate form or, as the result of the process, via the alkyl and/or alkenyl oligoglycosides that are used. Alkyl and/or alkenyl oligoglycosides are manufactured with the use of fatty alcohol. Excess fatty alcohol is removed by distillation from the alkyl and/or alkenyl oligoglycoside mixture. It has been found however that the alkyl and/or alkenyl oligoglycoside mixtures will have advantageous rheological properties if this excess fatty alcohol is not removed. The use of these alkyl and/or alkenyl oligoglycoside mixtures containing fatty alcohol is therefore especially preferred.

[0019] If anionic and nonionic surfactants are used together, it is recommended to use them in a weight ratio of from 1:10 to 10:1, preferably from 1:5 to 5:1, and in particular from 1:2 to 2:1. The surfactants can be used either as aqueous pastes with solids contents (= active material contents) of for example from 1 to 60, preferably from 5 to 50 and more particularly from 15 to 35% by weight, or as dried solids with residual water contents of typically less than 10 and preferably less than 5% by weight.

Disintegration aids

[0020] The expression 'disintegration aid' refers to materials contained in surfactant granulates to speed up their disintegration on contact with water. General descriptions can be found for example in J. Pharm. Sci. 61 (1972) or in Römpp Chemielexikon, 9th edition, volume 6, page 4440. Macroscopically, the disintegration aids can be homogeneously distributed in the granulate, but microscopically, they can form zones of greater concentration as the result of the process used for manufacture.

[0021] In accordance with the invention, modified polyacrylic acid salts are used as the disintegration aids. In particular, the term refers to Acusol 771® available from Röhm & Haas (e.g. batch number 9404003). It has been found that even small amounts of modified polyacrylic acid salts give rise to the desired surfactant properties. For this reason, the use of not more than 6% by weight, preferably from 1 to 5% by weight, of modified polyacrylic acid salts is preferred.

[0022] It is also advisable to adjust the water content of the surfactant granulates such that swelling does not automatically take place during storage. Preferably, the residual water content should not exceed 10% by weight.

Granulation and compaction

[0023] The manufacture of the surfactant granules, in other words granulation and/or compaction, can be carried out in the manner that is conventional for detergents. It is in particular possible to compact the granulates before, during or after granulation.

[0024] An especially-preferred option for the manufacture of surfactant granulates is to subject the mixtures to fluid-bed granulation ("SKET" granulation). This is granulation with simultaneous drying, which can preferably be batchwise or continuous. Here, the mixtures of surfactants and disintegration aids can be used in the dry state or as aqueous preparations. Preferred fluid-bed equipment has bottom plates measuring from 0.4 to 5 m. Preferably, the granulation is carried out at fluidizing air velocities in the range from 1 to 8 m/s. Granulates are preferably discharged from the fluid bed via a size-classification unit. Classification can

take place for example with the use of a screen classifier or in a countercurrent air stream (air classifier) which is controlled in such a manner that particles from a particular size upwards are removed from the fluid bed and smaller particles are retained in the fluid bed. Usually, the inflowing air consists of heated or unheated classifying air and heated bottom air. The bottom air temperature is between 80 and 400, preferably 90 and 350 °C. Advantageously, granulation begins with a starting charge, for example a surfactant granulate from an earlier trial batch.

[0025] Other processes such as for example compacting by extrusion or on a roller mill are discussed further below in the section entitled “manufacture of laundry, dishwash and cleaning compositions”. These methods can be used for the manufacture of surfactant granulates in accordance with the invention.

[0026] To make handling in the aforesaid processes easier, it has been found advantageous to add granulation and compacting aids to the surfactant granulates, such as for example polyethylene glycol waxes in amounts of from 1 to 10 and preferably from 2 to 5% by weight, calculated on the granulates, in order primarily to improve the slip and adhesion properties of the products and to reduce the amount of energy used. If the desired particle size distribution is not obtained by compacting alone, further steps, such as for example a classification step, can follow.

Industrial application

[0027] The invention further relates to the use of the surfactant granulates to manufacture laundry, dishwash and cleaning compositions, in which they can be contained in amounts of from 1 to 90, preferably from 5 to 50 and in particular from 10 to 25% by weight, calculated on the compositions. The compositions can be in the form of powders, granules, extrudates, agglomerates or in particular tablets and they can contain further typical components.

[0028] Primary components of the compositions can be, for example, other anionic, nonionic, cationic, amphoteric and/or zwitterionic surfactants, and preferably anionic surfactants or

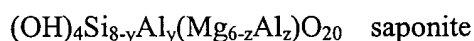
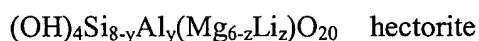
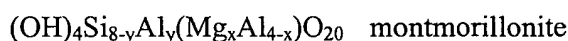
combinations of anionic surfactants and nonionic surfactants, provided they are not identical to the ingredients of the granulates of the invention.

[0029] The laundry, dishwash and cleaning compositions can also contain inorganic and organic builder materials, the inorganic builder materials primarily including zeolites, crystalline sheet silicates, amorphous silicates and - if permitted - phosphates, such as for example tripolyphosphate. The amount of co-builders is counted as part of the preferred quantities of phosphates.

[0030] The finely-crystalline, synthetic and hydrated zeolite frequently used as a detergent builder is preferably zeolite A and/or P. As a P-type zeolite there is especially preferred for example zeolite MAP® (commercial product ex Crosfield). However, zeolite X and mixtures of zeolite A, X and/or P, as well as Y, are also useful. Also of particular interest is a co-crystallized sodium/potassium aluminium silicate consisting of zeolite A and zeolite X which is commercially available as VEGOBOND AX® (Condea Augusta S.p.A). The zeolite can be used as a spray-dried powder or as an undried stabilised suspension that is still wet from the manufacturing step. If the zeolite is used as a suspension, the latter can contain small added amounts of nonionic surfactants as stabilisers, for example from 1 to 3% by weight, calculated on the zeolite, of ethoxylated C₁₂-C₁₈ fatty alcohols with from 2 to 5 ethylene oxide groups, C₁₂-C₁₄ fatty alcohols with from 4 to 5 ethylene oxide groups, or ethoxylated isotridecanols. Suitable zeolites have a mean particle size of less than 10 µm (volume distribution: method of measurement: Coulter Counter) and preferably contain from 18 to 22% by weight, in particular from 20 to 22% by weight of bound water.

[0031] Suitable substitutes or partial substitutes for phosphates and zeolites are crystalline sheet sodium silicates of the general formula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, where M is sodium or hydrogen, x is a number from 1.9 to 4 and y is a number from 0 to 20 and preferred values of x are 2, 3 or 4. Such crystalline sheet silicates are described for example in European Patent Application EP 0164514 A1. Preferred crystalline sheet silicates of the above formula are those in which M is sodium and x is 2 or 3. In particular, both β and δ-sodium disilicates - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ - are preferred, with β-sodium disilicate being obtainable for example by

the method described in international patent application WO 91/08171. Other suitable sheet silicates are for example known from Patent applications DE 23 34 899 A1, EP 0026529 A1 and DE 35 26 405 A1. They are not limited to a specific composition or structural formula. However, smectites and in particular bentonites are preferred herein. Suitable sheet silicates, which belong to the group of water-swellaable smectites, are for example those having the general formulae:



wherein $x = 0-4$, $y = 0-2$, $z = 0-6$. In addition, the crystal lattice of the sheet silicates of the above formulae can contain small amounts of iron. Also, because of their ion-exchange properties, sheet silicates can also contain hydrogen, alkali metal and alkaline earth metal ions, in particular Na^+ and Ca^{2+} . Water of hydration is usually present in an amount in the range from 8 to 20% by weight and depends on the state of swelling and on the type of treatment. Useful sheet silicates are known for example from US 3,966,629, US 4,062,647, EP 0026529 A1 and EP 0028432 A1. There are preferably used sheet silicates that are largely free of calcium ions and highly-staining iron ions following treatment with alkali.

[0032] Preferred builder materials also include amorphous sodium silicates with a $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ ratio of from 1:2 to 1: 3.3, preferably from 1:2 to 1: 2.8 and in particular from 1:2 to 1: 2.6, which exhibit delayed solubility and possess secondary wash properties. Delayed dissolution by comparison with conventional amorphous sodium silicates can be obtained in a variety of ways, for example by surface treatment, compounding, compacting/densifying, or by overdrying. In this invention, the term “amorphous” also means “x-ray amorphous”. This means that in X-ray diffraction analyses the silicates do not give rise to sharp X-ray reflections that are typical of crystalline substances, but at best exhibit one or more maxima of scattered x-radiation having a width of several degrees of angle of diffraction. However, builder properties can be especially good if the silicate particles exhibit blurred or even sharp diffraction maxima in electron-diffraction analyses. The interpretation is that the products

have microcrystalline regions from 10 to several hundred nm in size, with values of up to a maximum of 50 nm and in particular a maximum of 20 nm being preferred. Such x-ray amorphous silicates which also exhibit delayed dissolution by comparison with conventional waterglasses are for example described in German patent application DE A 44 00 024 A1. Densified/compacted amorphous silicates, compounded amorphous silicates and over-dried x-ray amorphous silicates are especially preferred.

[0033] Known phosphates can of course be used as builders provided that ecological reasons do not prevent their use. Useful in particular are the sodium salts of orthophosphates, pyrophosphates and in particular tripolyphosphates. Their content generally is not more than 25% by weight, preferably not more than 20% by weight, on the finished composition. In some cases it has been found that tripolyphosphates in particular, when used in small amounts not exceeding 10% by weight of the finished composition, result in a synergistic improvement of the secondary wash effect when used in combination with other builder materials.

[0034] Useful organic builders are for example polycarboxylic acids that can be used in the form of their sodium salts, such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids, aminocarboxylic acids and nitrilotriacetic acid (NTA), provided no ecological objections exist to their use, as well as mixtures thereof. Preferred salts are the salts of polycarboxylic acids such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids, and mixtures thereof. The acids per se can also be used. In addition to their building action, the acids typically also have the property of an acidifying component and are therefore used to adjust the pH of laundry or cleaning compositions to lower and milder values. Mention can be made in particular of citric acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, gluconic acid and any mixtures thereof.

[0035] Other useful organic builder materials are dextrans, for example carbohydrate oligomers or polymers that can be obtained from the partial hydrolysis of starches. Hydrolysis can be carried out using conventional, for example acid or enzyme-catalysed, processes. Preferably, the hydrolysis products have mean molecular weights in the range from 400 to 500,000 g/mol. Preferred is a polysaccharide with a dextrose equivalent (DE) in the range

from 0.5 to 40 and in particular from 2 to 30, the DE being a normal measure of the reducing action of a polysaccharide by comparison with dextrose, which has a DE of 100. Also useful are maltodextrins with a DE between 3 and 20 and dry glucose syrups with a DE of between 20 and 37, as well as yellow dextrins and white dextrins with a fairly high molecular weight in the range from 2000 to 30,000 g/mol. The oxidised derivatives of these dextrins are their reaction products with oxidation agents which are capable of oxidizing at least one alcohol function of the saccharide ring into a carboxylic acid function.

[0036] Oxydisuccinates and other disuccinate derivatives, preferably ethylene diamine-disuccinate, are other useful co-builders. Particularly preferred in this connection are glycerol disuccinates and glycerol trisuccinates. Suitable quantities in zeolite-containing and/or silicate-containing formulations are from 3 to 15% by weight.

[0037] Further useful organic cobuilders are for example acetylated hydroxycarboxylic acids and their salts, which can also be in the lactone form and which contain at least 4 carbon atoms and at least one hydroxyl group, as well as a maximum of two acid groups.

[0038] Other useful builder materials are the polyacetals which can be obtained by reacting dialdehydes with polyolcarboxylic acids having from 5 to 7 carbon atoms and at least 3 hydroxyl groups, for example in the manner described in European patent application EP0280223 A1. Preferred polyacetals are obtained from dialdehydes such as glyoxal, glutaraldehyde, terephthalaldehyde and their mixtures, and from polyolcarboxylic acids such as gluconic acid and/or glucoheptonic acid.

[0039] In addition, the compositions can also contain components that have a positive effect on the ability of oil and grease to be washed out of fabrics. Preferred oil and grease-removing components include for example nonionic cellulose ethers such as methyl cellulose and methylhydroxypropylcellulose, with 15-30% by weight of methoxyl groups and 1-15% by weight of hydroxypropoxyl groups, calculated on the nonionic cellulose ethers, as well as the phthalic acid and/or terephthalic acid polymers or derivatives, in particular ethylene-terephthalate and/or polyethyleneglycol terephthalate polymers or anionic and/or nonionic

modified derivatives thereof that are known from the art. Of these, the sulphonated derivatives of phthalic acid and terephthalic acid polymers are especially preferred.

[0040] Further useful components of the compositions are water-soluble inorganic salts such as bicarbonates, carbonates, amorphous silicates, normal waterglasses that do not have any marked properties as builders, or mixtures thereof; in particular, there are used alkali metal carbonates and/or amorphous alkali metal silicate, particularly sodium silicate with a mole ratio of $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ of from 1:1 to 1: 4.5, and preferably from 1:2 to 1:3.5. The sodium carbonate content in the finished composition is preferably up to 40% by weight and advantageously it is between 2 and 35% by weight. The amount of sodium silicate (with no particular building properties) contained in the compositions is generally up to 10% by weight and preferably is between 1 and 8% by weight.

[0041] As well as the aforesaid components, the compositions of the invention can contain other known additives, for example polyphosphonic acid salts, optical brighteners, enzymes, enzyme stabilisers, suds-suppressors, small amounts of neutral filler salts as well as dyes and perfumes and the like.

[0042] Of compounds that are used as bleaches and deliver H_2O_2 in water, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are of particular importance. Other useful bleaches are for example sodium percarbonate, peroxyphosphates, citrate perhydrates as well as H_2O_2 -supplying peracid salts or peracids such as perbenzoates, peroxophthalates, diperazelaic acid, phthalimino peracid or diperdodecanedioic acid. The amount of bleach contained in the compositions is preferably from 5 to 35% by weight and in particular up to 30% by weight, it being advantageous to use perborate monohydrate or percarbonate.

[0043] As bleach activators there can be used compounds which under conditions of perhydrolysis yield aliphatic peroxocarboxylic acids with preferably from 1 to 10 C atoms and in particular from 2 to 4 C atoms, and/or optionally substituted perbenzoic acid. Useful substances are those that contain O- and/or N-acyl groups with the aforesaid number of carbon atoms and/or optionally substituted benzoyl groups. Preferred are polyacylated

alkylenediamines, in particular tetraacetylenediamine (TAED), acylated triazine derivatives, in particular 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated glycolurils, in particular tetraacetyl glycoluril (TAGU), N-acylimides, in particular N-nonanoyl succinimide (NOSI), acylated phenol sulphonates, in particular n-nonanoyl or iso-nonanoyloxybenzenesulphonates (n- or iso-NOBS), carboxylic acid anhydrides, in particular phthalic anhydride, acylated polyhydric alcohols in particular triacetin, ethylene glycol diacetate, 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran, and the enol esters known from German patent applications DE 196 16 693 A1 and DE 196 16 767 A1, as well as acylated sorbitol and mannitol or mixtures thereof (SORMAN) described in European patent application EP 0525239 A1, acylated sugar derivatives, in particular pentaacetyl glucose (PAG), pentaacetyl fructose, tetraacetyl xylose and octaacetyl lactose, as well as acetylated, optionally N-alkylated glucamine and gluconolactone, and/or N-acylated lactams, for example N-benzoyl-caprolactam, which are known from international patent applications WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 and WO 95/17498. The hydrophilically-substituted acyl acetals known from German patent application DE 196 16 769 A1 and the acyl-lactams described in German patent application DE 196 16 770 and international patent application WO 95/14075 are also preferably used. The combinations of conventional bleach activators that are known from German patent application DE 44 43 177 A1 can also be used. Such bleach activators are contained in the usual amounts, preferably in amounts from 1% by weight to 10% by weight and more particularly from 2% by weight to 8% by weight, on the total composition. In addition to or in place of the above-mentioned conventional bleach activators, the sulphonimines known from European patent specifications EP 0446982 B1 and EP 0453 003 B1 and/or bleach-boosting transition metal salts or transition metal complexes can be present as bleach catalysts. The transition metal compounds in question include in particular the manganese, iron, cobalt, ruthenium or molybdenum salen complexes known from German patent application DE 195 29 905 A1 and their N-analogues known from German patent application DE 196 20 267 A1, the manganese, iron, cobalt, ruthenium or molybdenum carbonyl complexes known from German patent application DE 195 36 082 A1, the manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium, and copper complexes with nitrogen-containing tripod ligands described in

German patent application DE 196 05 688, the cobalt, iron, copper and ruthenium amine complexes known from German patent application DE 196 20 411 A1, the manganese, copper and cobalt complexes described in German patent application DE 44 16 438 A1, the cobalt complexes described in European patent application EP 0272030 A1, the manganese complexes described in European patent application EP 0693550 A1, the manganese, iron, cobalt and copper complexes known from European patent specification EP 0392592 A1 and/or the manganese complexes described in European patent specification EP 0443651 B1 or in European patent applications EP 0458397 A1, EP 0458398 A1, EP 0549271 A1, EP 0549272 A1, EP 0544490 A1 and EP 0544519 A1. Combinations of bleach activators and transition metal bleach catalysts are known for example from German patent application DE 196 13 103 A1 and international patent application WO 95/27775. Bleach-boosting transition metal complexes having Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti and/or Ru as the central atom are used in conventional amounts, preferably in an amount of up to 1% by weight, in particular in an amount from 0.0025% by weight to 0.25% by weight, and especially preferably in an amount of from 0.01 to 0.1% by weight, calculated on the composition as a whole.

[0044] As enzymes there can be used particularly enzymes in the class of hydrolases, such as proteases, esterases, lipases or lipolytic enzymes, amylases, cellulases and other glycosyl-hydrolases, and mixtures of these enzymes. In the wash, all of these hydrolases assist with the removal of soiling such as protein, grease or starch-containing stains and redeposited soiling. Cellulases and other glycosyl-hydrolases can also help to preserve colour and improve fabric softness by removing pills and microfibrils. Oxireductases can also be used for bleaching and for inhibiting dye transfer. Especially useful are enzymatic agents obtained from bacterial strains or fungi, for example *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* and *Streptomyces griseus* and *Humicola insolens*. Preferably proteases of the subtilisin type and in particular proteases obtained from *Bacillus lentus* are used. Enzyme mixtures for example of protease and amylase, or protease and lipase or lipolytic enzymes, or protease and cellulase, or cellulase and lipase or lipolytic enzymes, or protease, amylase and lipase or lipolytic enzymes, or protease, lipase or lipolytic enzymes and cellulase, but preferably protease and/or lipase-containing mixtures, or mixtures with lipolytic enzymes are of particular interest. Examples of these lipolytic enzymes are the known cutinases. Peroxidases or oxidases have

also been found to be useful in certain cases. Suitable amylases include in particular α -amylases, iso-amylases, pullulanases and pectinases. As cellulases there are preferably used cellobiohydrolases, endoglucanases and β -glucosidases which are also known as cellobiases, or mixtures of these. Because different types of cellulase have different CMCase and avicelase activities, desired activities can be adjusted by using selective mixtures of cellulases. The enzymes can be adsorbed onto carriers and/or embedded in coating materials in order to protect them from premature breakdown. The amount of enzymes, enzyme mixtures or enzyme granules used can for example be from about 0.1 to 5% by weight and preferably from 0.1 to about 2% by weight.

[0045] In addition to mono and polyhydric alcohols, the compositions can contain other enzyme stabilisers. For example, from 0.5 to 1% by weight of sodium formate can be used. There can also be used proteases stabilised with soluble calcium salts and a calcium content of preferably about 1.2% by weight, on the enzyme. Apart from calcium salts, magnesium salts can also be used as stabilisers. However, it is especially advantageous to use boron compounds, for example boric acid, boron oxide, borax and other alkali metal borates such as the salts of orthoboric acid (H_3BO_3), metaboric acid (HBO_2) and pyroboric acid (tetraboric acid, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

[0046] Anti-redeposition agents are used to keep the soiling that is removed from textile fibres suspended in the wash solution and so prevent it being becoming re-attached to fibres. Useful for this purpose are water-soluble, usually organic, colloids for example the salts of polymeric carboxylic acids, size, gelatine, the ether-carboxylic acid or ether-sulphonic acid salts of starch or cellulose, or the salts of the acidic sulphuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acid groups are also useful for this purpose. Soluble starch preparations and starch products other than those mentioned above, for example degraded starch, aldehyde starches and the like, can also be used. Polyvinylpyrrolidone is also useful. However, there are preferably used cellulose ethers such as carboxymethylcellulose (Na salt), methylcellulose, hydroxyalkyl cellulose and mixed ethers such as methyl hydroxyethyl cellulose, methylhydroxypropyl cellulose and/or

methylcarboxy-methylcellulose and their mixtures, and polyvinylpyrrolidone, for example in amounts of from 0.1 to 5% by weight, calculated on the compositions.

[0047] The compositions can contain as optical brighteners derivatives of diaminostilbene-disulphonic acid or its alkali metal salts. Useful are for example the salts of 4,4'-bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilbene-2,2'-disulphonic acid or similarly constituted compounds, which instead of the morpholino group have a diethanolamino, methylamino, anilino or a 2-methoxyethylamino group. Also, brighteners of the substituted diphenylstyryl type can be used, for example 4,4'-bis(2-sulphostyryl)-diphenyl, 4,4'-bis(4-chloro-3-sulphostyryl)-diphenyl, or 4-(4-chlorostyryl)-4'-(2-sulphostyryl)-diphenyl alkali metal salts. Mixtures of the aforesaid brighteners can also be used. Uniformly white granulates are obtained if in addition to conventional brighteners in conventional amounts, for example between 0.1 and 0.5% by weight, preferably between 0.1 and 0.3% by weight, the compositions also contain small amounts, for example from 10^{-6} to 10^{-3} % by weight, preferably around 10^{-5} % by weight, of a blue dye. An especially preferred dye is Tinolux® (available from Ciba-Geigy).

[0048] As soil-repellent polymers there are used materials that preferably contain ethylene terephthalate and/or polyethylene glycol terephthalate groups, where the mole ratio of ethylene terephthalate to polyethylene glycol terephthalate can lie in the range from 50:50 to 90:10. The molecular weight of the linking polyethylene glycol units is in particular in the range from 750 to 5000, in other words the degree of ethoxylation of the polyethylene glycol group-containing polymers can be from about 15 to 100. The polymers are characterised by an average molecular weight of from about 5,000 to 200,000 and can have a block structure, but preferably have a random structure. Preferred polymers are those having molar ratios of ethylene terephthalate/polyethylene glycol terephthalate of from about 65:35 to about 90:10, preferably from about 70:30 to 80:20. Also preferred are polymers with linking polyethylene glycol units having a molecular weight of from 750 to 5000, preferably from 1000 to about 3000, and a polymer molecular weight of from about 10,000 to 50,000. Examples of commercially-available polymers are the products Milease® T (ICI) and Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

[0049] Waxy compounds can be used as suds suppressors. "Waxy" is understood to refer to compounds whose melting point at atmospheric pressure lies above 25 °C (room temperature), preferably above 50 °C and more particularly above 70 °C. Waxy suds suppressors are virtually insoluble in water, in other words they have a solubility of less than 0.1% by weight in 100 g of water at 20 °C. In principle, any waxy suds suppressing substances known in the art can be present. Useful waxy compounds are for example bisamides, fatty alcohols, fatty acids, the carboxylic acid esters of monohydric and polyhydric alcohols, as well as paraffin waxes or mixtures thereof. Alternatively, the silicone compounds that are known for this purpose can of course be used.

[0050] Useful paraffin waxes are generally a complex mixture of substances without a sharp melting point. In order to characterise a paraffin wax, a determination is made of its melting range by differential thermal analysis (DTA) as described in "The Analyst" 87 (1962) 420 and/or its solidification point. This is understood to be the temperature at which the paraffin passes from the liquid to the solid state when cooled slowly. Paraffins that are completely liquid at room temperature, in other words paraffins with a solidification point below 25 °C, cannot be used for the invention. There can be used for example the paraffin wax mixtures known for example from EP 0309931 A1 consisting of for example 26-49% by weight of microcrystalline paraffin wax with a solidification point of 62 °C-90 °C, 20-49% by weight of hard paraffin with a solidification point of 42 °C-56 °C and 2-25% by weight of soft paraffin wax with a solidification point of 35 °C-40 °C. Preferably there are used paraffins or paraffin mixtures that solidify in the range between 30 °C and 90 °C. It should be remembered that paraffin wax mixtures that appear to be solid at room temperature can contain varying amounts of liquid paraffin. In the paraffin waxes that can be used in the invention, this liquid fraction is as low as possible and preferably is completely absent. Thus, the liquid fraction of especially preferred paraffin wax mixtures is less than 10% by weight, in particular between 2 and 5% by weight at 30 °C; less than 30% by weight, preferably from 5 to 25% by weight and in particular from 5% by weight to 15% by weight at 40 °C; from 30% by weight to 60% by weight, in particular from 40% by weight to 55% by weight at 60 °C; from 80% by weight to 100% by weight at 80 °C; and 100% by weight at 90 °C. In especially preferred paraffin wax

mixtures, the temperature at which the liquid fraction is 100% by weight of the paraffin wax lies below 85 °C and in particular between 75 °C and 82 °C. The paraffin waxes can be petrolatum, microcrystalline waxes or hydrogenated or partially hydrogenated paraffin waxes. [0051] Bisamides that are useful as suds suppressors are those that are derived from saturated fatty acids with 12-22, preferably 14-18 C atoms and from alkylenediamines with 2-7 C atoms. Suitable fatty acids are lauric, myristic, stearic, arachidic and behenic acid as well as their mixtures that are obtainable from natural fats or hydrogenated oils, such as tallow or hydrogenated palm oil. Suitable diamines are for example ethylenediamine, 1,3-propylenediamine, tetraethylenediamine, pentamethylenediamine, hexamethylenediamine, p-phenylenediamine and toluenylenediamine. Preferred diamines are ethylenediamine and hexamethyldiamine. Especially preferred bisamides are bismyristoylethylenediamine, bispalmitoylethylenediamine, distearoylethylenediamine and their mixtures, as well as the corresponding derivatives of hexamethylenediamine.

[0052] Carboxylic acid esters that are useful as suds suppressors are derived from carboxylic acids with 12-28 carbon atoms. In particular they are the esters of behenic acid, stearic acid, hydroxystearic acid, oleic acid, palmitic acid, myristic acid and/or lauric acid. The alcohol moiety of the carboxylic acid ester contains a monohydric or polyhydric alcohol with 1-28 carbon atoms in the hydrocarbon chain. Examples of suitable alcohols are behenyl alcohol, arachidyl alcohol, coconut alcohol, 12-hydroxystearyl alcohol, oleyl alcohol and lauryl alcohol as well as ethylene glycol, glycerol, polyvinyl alcohol, sucrose, erythritol, pentaerythritol, sorbitan and/or sorbitol. Preferred esters are the esters of ethylene glycol, glycerol and sorbitol, wherein the acid moiety of the ester is selected particularly from behenic acid, stearic acid, oleic acid, palmitic acid or myristic acid. Relevant esters of polyhydric alcohols are for example xylityl monopalmitate, pentaerythrityl monostearate, glyceryl monostearate, ethyleneglycol monostearate, and sorbitan monostearate, sorbitan palmitate, sorbitan monolaurate, sorbitan dilaurate, sorbitan distearate, sorbitan dibehenate, sorbitan dioleate, as well as mixed tallow alkylsorbitan mono and diesters. Useful glyceryl esters are the mono, di or triesters of glycerol and the aforesaid carboxylic acids, the mono or diesters being preferred. Glyceryl monostearate, glyceryl monooleate, glyceryl monopalmitate, glyceryl monobehenate and glyceryl distearate are examples thereof.

Examples of natural esters useful as suds suppressors are beeswax, which consists mainly of the esters $\text{CH}_3(\text{OH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$, and carnauba wax which is a mixture of carnaubic acid alkyl esters, often in combination with minor amounts of free carnaubic acid, other long-chain acids, high-molecular weight alcohols and hydrocarbons.

[0053] Carboxylic acids that are useful as further suds suppressor compounds are in particular behenic acid, stearic acid, oleic acid, palmitic acid, myristic acid and lauric acid as well as their mixtures, obtainable from natural fats or optionally hydrogenated oils, such as tallow or hydrogenated palm oil. Preferred are saturated fatty acids with 12-22, in particular 18-22 C atoms. Fatty alcohols that are useful as further suds suppressor compounds are the hydrogenated products of the above-mentioned fatty acids.

[0054] Dialkyl ethers can also be present as suds suppressors. The ethers can be asymmetric or symmetric in structure, in other words they can have two identical or different alkyl chains, preferably with 8-18 carbon atoms. Typical examples are di-n-octyl ether, di-iso-octyl ether and di-n-stearyl ether; dialkyl ethers with a melting point above 25 °C and particularly above 40 °C are especially useful.

[0055] Other useful suds suppressing compounds are fatty ketones which can be obtained by the usual preparative methods of organic chemistry. For example they are prepared from carboxylic acid magnesium salts which are subjected to pyrolysis at temperatures above 300 °C with the elimination of carbon dioxide and water, for example as described in German OLS DE 25 53 900. Useful fatty ketones are those that are obtained by pyrolysis of the magnesium salts of lauric acid, myristic acid, palmitic acid, palmitoleic acid, stearic acid, oleic acid, elaidic acid, petroselinic acid, arachidic acid, gadoleic acid, behenic acid or erucic acid.

[0056] Other useful suds suppressors are fatty acid polyethylene glycol esters which are preferably obtained by the addition of ethylene oxide to fatty acids under conditions of basic homogeneous catalysis. In particular, the addition of ethylene oxide to the fatty acids takes

place in the presence of alkanolamines as catalysts. The use of alkanolamines, especially triethanolamine, results in a highly selective ethoxylation of the fatty acids, particularly when compounds with low degrees of ethoxylation are prepared. Within the group of fatty acid polyethylene glycol esters there are preferred compounds with a melting point above 25 °C, in particular above 40 °C.

[0057] Within the group of waxy suds suppressors there are especially preferably used the above-described paraffin waxes alone or in admixture with one of the other waxy suds suppressors, the amount of paraffin waxes in the mixture preferably being more than 50% by weight, calculated on the waxy suds suppressor mixture. If necessary, the paraffin waxes can be applied to carriers. Any known inorganic and/or organic carrier materials are suitable as carriers. Examples of typical inorganic carrier materials are alkali metal carbonates, aluminosilicates, water-soluble sheet silicates, alkali metal silicates, alkali metal sulphates, for example sodium sulphate, and alkali metal phosphates. The alkali metal silicate is preferably a compound with an alkali metal oxide to SiO₂ mole ratio of from 1:1.5 to 1: 3.5. The use of such silicates results in especially good particle properties, in particular a high stability to attrition, but combined with rapid dissolution in water. The aluminosilicate carrier materials include in particular the zeolites, for example zeolite NaA and NaX. The water-soluble sheet silicates include for example amorphous and crystalline waterglass. Silicates available in commerce under the name Aerosil® or Sipernat® can also be used. As organic carrier materials there can be used for example film-forming polymers, for example polyvinyl alcohols, polyvinylpyrrolidones, poly(meth)acrylates, polycarboxylates, cellulose derivatives and starch. Useful cellulose ethers are in particular alkali metal carboxymethylcellulose, methylcellulose, ethylcellulose, hydroxyethylcellulose and cellulose mixed ethers, such as for example methylhydroxyethyl cellulose and methylhydroxypropyl cellulose, as well as their mixtures. Particularly useful mixtures consist of sodium carboxymethylcellulose and methylcellulose, where the carboxymethylcellulose usually has a degree of substitution of from 0.5 to 0.8 carboxymethyl groups per anhydroglucose unit and the methylcellulose has a degree of substitution of from 1.2 to 2 methyl groups per anhydroglucose unit. The mixtures preferably contain alkali metal carboxymethylcellulose and nonionic cellulose ethers in weight ratios of from 80:20 to 40:60, preferably from 72:25 to 50:50. Also suitable as a

carrier is native starch which consists of amylose and amylopectin. Native starch is a starch that is available as an extract from natural sources, for example from rice, potatoes, maize and wheat. Native starch is a commercial product and is thus readily available. One or more of the above-mentioned compounds can be used as carrier materials and are more particularly selected from the group of alkali metal carbonates, alkali metal sulphates, alkali metal phosphates, zeolites, water-soluble sheet silicates, alkali metal silicates, polycarboxylates, cellulose ethers, polyacrylate/polymethacrylate and starch. Especially useful are mixtures of alkali metal carbonates, in particular sodium carbonate, alkali metal silicates, in particular sodium silicate, alkali metal sulphates in particular sodium sulphate, and zeolites.

[0058] Useful silicones are conventional organopolysiloxanes which can contain finely-divided silicic acid which itself can be silanized. Such organopolysiloxanes are described for example in European patent application EP 0496510 A1. Especially preferred are polydiorgano-siloxanes that are known from the art. However, compounds cross-linked with siloxane, known to the person with skill in the art as silicone resins, can also be used. Generally, polydiorgano-siloxanes contain finely-divided silicic acid which can also be silanized. Especially useful are silicic acid-containing dimethylpolysiloxanes. Advantageously, the polydiorganosiloxanes have a Brookfield viscosity at 25 °C in the range from 5,000 mPa.s to 30,000 mPa.s, and in particular from 15,000 to 25,000 mPa.s. The silicones are preferably applied to carrier materials. Useful carrier materials have already been described in connection with the paraffins. The carrier materials are generally present in amounts of from 40 to 90% by weight, preferably in amounts of from 45 to 75% by weight, calculated on the suds suppressor.

[0059] As perfume oils or perfumes there can be used single odoriferous compounds, for example synthetic products in the class of esters, ethers, aldehydes, ketones, alcohols and hydrocarbons. Perfume compounds of the ester type are for example benzyl acetate, phenoxyethyl isobutyrate, p-tert.-butylcyclohexyl acetate, linalyl acetate, dimethylbenzyl carbonyl acetate, phenyl ethyl acetate, linalyl benzoate, benzyl formate, ethylmethyl phenyl glycinate, allyl cyclohexyl propionate, styryl propionate and benzyl salicylate. The ethers include for example benzyl ethyl ether; the aldehydes include for example linear alkanals with

from 8 to 18 carbon atoms, citral, citronellal, citronellyl oxyacetaldehyde, cyclamen-aldehyde, hydroxycitronellal, lilial and bourgeonal; the ketones include ionones, α -isomethyl ionone and methyl cedryl ketone; the alcohols include anethol, citronellol, eugenol, geraniol, linalool, phenylethyl alcohol and terpineol; the hydrocarbons include mainly terpenes such as limonene and pinene. Preferably however, there are used mixtures of different odoriferous materials which together create a pleasant fragrance note. Such perfume oils can also contain natural mixtures of odoriferous substances such as those that are available from plant sources for example pine, citrus, jasmin, patchouli, rose and ylang-ylang oils. Also useful are myristica oil, sage oil, camomile oil, oil of cloves, melissa oil, mint oil, cinnamon leaf oil, lime blossom oil, juniper oil, vetiver oil, olibanum oil, galbanum oil and labdanum oil as well as orange blossom oil, neroli oil, orange-peel oil and sandalwood oil.

[0060] The perfume materials can be incorporated direct into the compositions of the invention, but it can be advantageous to apply them to carriers which improve the attachment of the perfume to fabric and so provide a slower release of perfume for a lasting fragrance on fabrics. Cyclodextrins have proved to be suitable as such carriers, and the cyclodextrin-perfume complexes can be coated with still further auxiliary substances.

[0061] If desired, the finished compositions can also contain inorganic salts as fillers and adjusting agents, such as for example sodium sulphate which is preferably contained in amounts of from 0 to 10, in particular from 1 to 5% by weight, calculated on the composition.

Manufacture of laundry, dishwash and cleaning compositions

[0062] The compositions that are obtained with the surfactant granulates of the invention can be manufactured and used in the form of powders, extrudates, granulates or agglomerates. They can be heavy-duty as well as delicates and colour detergents, optionally in the form of compact detergents or super-compact detergents. Appropriate methods known from the art are suitable for the manufacture of these compositions. Preferably, the compositions are manufactured by mixing together the various particulate components that contain the detergent ingredients.

[0063] The particulate components can be obtained by spray-drying, simple mixing, or complex granulation processes, for example fluid-bed granulation. It is particularly preferred to prepare at least one surfactant-containing component by fluid-bed granulation. It can also be especially preferred to spray aqueous slurries of the alkali metal silicate and the alkali metal carbonate together with other detergent ingredients in a drying apparatus, in which case granulation can take place simultaneously with drying.

[0064] The drying apparatus in which the aqueous slurry is sprayed can be any drying apparatus. In a preferred embodiment of the process, drying can be carried out as spray-drying in a spray-drying tower. In this case, the aqueous slurries are exposed in a finely-divided form to a stream of drying gas. One form of spray-drying using superheated steam is described in Henkel patent specifications. The operating principle disclosed therein is explicitly incorporated herein by reference. Reference is made in particular to the following specifications: DE 40 30 688 A1 and the subsequent disclosures of DE 42 04 035 A1; DE 42 04 090 A1; DE 42 06 050 A1; DE 42 06 521 A1; DE 42 06 495 A1; DE 42 08 773 A1; DE 42 09 432 A1 and DE 42 34 376 A1. This process has already been described in connection with the preparation of the suds-suppressor particles.

[0065] In another preferred variant useful particularly when compositions with high bulk densities are required, the mixtures are subsequently subjected to a compacting step, further ingredients being admixed with the compositions only after the compacting step. In a preferred embodiment of the invention, compaction of the ingredients takes place in a press-agglomerating process. The press-agglomerating process to which the solid premix (dried base detergent) is subjected can be carried out in various types of apparatus. Press-agglomerating processes vary depending on the type of agglomerator used. The four most common and therefore preferred press-agglomerating processes are extrusion, roller-pressing or compaction, pelleting and tableting, so that the press-agglomerating methods that are preferred in the present invention are extrusion, roller-compacting, pelleting or tableting methods.

[0066] The common feature of all these processes is that the premix is compacted and plasticized under pressure and individual particles are pressed together with a reduction in porosity, and adhere together. In all these processes (but with limitations in the case of tableting), the working parts can be heated to elevated temperatures or cooled in order to remove the heat that is generated by shear forces.

[0067] In all the processes, one or more binders can be used as a densification aid. However, it will be clear that several different binders and mixtures of binders can also be used. In a preferred embodiment of the invention, a binder is used that is completely molten at temperatures of not more than 130 °C, preferably not more than 100 °C and in particular not more than 90 °C. This means that the binder must be selected according to the process and the process conditions, or alternatively the process conditions - in particular the process temperature - have to be adapted to suit the binder if a particular binder is desired.

[0068] The actual densifying process is preferably conducted at processing temperatures which at least in the densifying step correspond at least to the softening temperature, or even to the melting temperature of the binder. In a preferred embodiment of the invention, the process temperature lies significantly above the melting point or above the temperature at which the binder is in the molten state. It is especially preferred, however, for the process temperature in the densifying step not to lie more than 20 deg C above the melting temperature or the upper limit of the melting range of the binder. Although it is entirely feasible technically to use even higher temperatures, it has been found that a temperature difference of 20 degrees from the melting temperature or softening temperature of the binder is generally quite sufficient and that higher temperatures bring no additional advantages. For this reason it is especially preferred - particularly from energy reasons - to work above, yet as close as possible to, the melting point or the upper limit of the melting range of the binder. Temperature conditions of this kind have the added advantage that heat-sensitive raw materials, for example peroxy bleaches such as perborate and/or percarbonate, as well as enzymes, can be increasingly processed without serious losses of active substance. The precise temperature control of the binder, particularly in the decisive densification step, namely between mixing/homogenizing the premix and shaping it, results in a process that is

energetically highly advantageous and mild towards the heat-sensitive components of the premix, since the premix is subjected to elevated temperatures for only a brief time. In preferred press-agglomerating processes, the working parts of the press agglomerator (the screw(s) of the extruder, the rollers of the roller-compactor and the pressure roll(s) of the pelleting press) have a temperature of not more than 150 °C, preferably not more than 100 °C and in particular not more than 75 °C, and the process temperature is 30 deg C and in particular not more than 20 deg C above the melting point or the upper limit of the melting range of the binder. Preferably, the duration of heat exposure in the compression zone of the press-agglomerator is a maximum of 2 minutes and more particularly is between 30 seconds and 1 minute.

[0069] Preferred binders which can be used alone or in admixture with other binders are polyethylene glycols, 1,2-polypropylene glycols and modified polyethylene glycols and polypropylene glycols. The modified polyalkylene glycols include in particular the sulphates and/or disulphates of polyethylene glycols or polypropylene glycols having a relative molecular weight between 600 and 12,000 and in particular between 1000 and 4000. Another group comprises the mono and/or disuccinates of polyalkylene glycols, which again have relative molecular weights between 600 and 6000, preferably between 1000 and 4000. For a more detailed description of the modified polyalkylene glycol ethers, reference is made to the disclosure of international patent application WO 93/02176. In the present invention, polyethylene glycols include polymers in whose preparation C₃-C₅ glycols as well as glycerol and mixtures thereof are used as the starting molecules, in addition to ethylene glycol. Ethoxylated derivatives such as trimethylolpropane with 5-30 EO are also included. The polyethylene glycols that are preferably used can have a linear or branched structure, with linear polyethylene glycols being particularly preferred. Especially preferred polyethylene glycols include those with relative molecular weights between 2000 and 12,000 and advantageously around 4000, where polyethylene glycols with relative molecular weights below 3500 and above 5000, in particular in combination with polyethylene glycols having a relative molecular weight of 4000 can be used and such combinations advantageously contain more than 50% by weight, calculated on the total amount of polyethylene glycols, of polyethylene glycols having a relative molecular weight between 3500 and 5000. However,

there can also be used as binders polyethylene glycols that are liquids at room temperature and at a pressure of 1 bar; these are in particular polyethylene glycols having a relative molecular weight of 200, 400 and 600. These per se liquid polyethylene glycols should however be used only in admixture with at least one other binder, where this mixture must again satisfy the requirements of the invention, that is to say, it must have a melting point or softening point lying above at least 45 °C. Also useful as binders are low molecular-weight polyvinyl-pyrrolidones and their derivatives having relative molecular weights of not more than 30,000. There are preferred relative molecular weights of between 3000 and 30,000, for example around 10,000. Polyvinylpyrrolidones are preferably not used as the sole binder, but in combination with other binders, in particular in combination with polyethylene glycols.

[0070] Directly on exiting the manufacturing apparatus, the densified material preferably has a temperature not exceeding 90 °C, temperatures between 35 and 85 °C being especially preferred. It has been found that exit temperatures - particularly in the extrusion process - of 40-80 °C, for example 70 °C, are especially advantageous.

[0071] In a preferred embodiment, the detergent of the invention is manufactured by extrusion, for example as described in European patent EP 0486592 B1 or in international patent applications WO 93/02176 and WO 94/09111 or WO 98/12299. A solid premix is extruded into a strip under pressure and a cutting device cuts the strip to a predeterminable granulate size when it exits from the die. The homogeneous solid premix contains a plasticizing and/or lubricating agent which ensures that when pressure or work is applied to the premix, it undergoes plastic softening and becomes extrudable. Preferred plasticizing and/or lubricating agents are surfactants and/or polymers. For a description of the actual extrusion process, reference is expressly made to the above-mentioned patents and patent applications. Preferably, the premix is fed to a planetary roll extruder or a two-shaft extruder or a 2-screw extruder with screws rotating in the same or opposite directions, whose housing and whose extruder granulating head can be heated to the predetermined extrusion temperature. Whilst subjected to the shearing action of the extruder screws and under a pressure that is preferably at least 25 bar but which can also lie below this value at extremely high throughput rates, depending on the apparatus used, the premix is compacted, plasticized,

and extruded as fine strips through the perforated nozzle die in the extruder head and the extrudate is then cut by a rotating slicing blade preferably into granule particles that range from approximately spherical to cylindrical in shape. The aperture diameter of the perforated nozzle die and the cut length of the extruded strip are matched to the selected granulate size. This produces granulates of a particle size that can be uniformly predetermined and the absolute particle sizes can be matched to the intended use of the product. Generally, particle diameters of up to a maximum of 0.8 cm are preferred. Significant embodiments provide for the manufacture of uniform granulates in the millimetre range, for example in the range from 0.5 to 5 mm and in particular in the range from about 0.8 to 3 mm. The length/diameter ratio of the primary granulates after cutting is preferably in the range of from about 1:1 to about 3:1. It is also preferred to subject the still-plastic primary granulate to another shaping step; this rounds off any edges on the raw extrudate, so that spherical to approximately spherical extrudate granules can be ultimately obtained. If desired, small amounts of dry powder, for example zeolite powder such as zeolite NaA powder can also be used at this stage. Shaping can be carried out in conventional rounding equipment. Care should be taken that only small amounts of fines are produced at this stage. Drying described in the above prior art documents as a preferred embodiment can be used thereafter, but is not obligatory. It can in fact be preferred not to use a drying step after the compacting step. Alternatively, extrusion/pressing can also be carried out in low-pressure extruders, in a Kahl press (Messrs. Amandus Kahl) or a Bextruder available from the Bepex company. Preferably, the temperature control in the transition zone of the screw, the pre-distributor and the nozzle die is such that the melting temperature or the upper limit of the melting range of the binder is reached and preferably exceeded. The duration of heating in the compression zone of the extrusion is preferably less than 2 minutes and in particular lies in a range between 30 seconds and 1 minute.

[0072] The detergents of the invention can also be manufactured by roller compaction. In this case, the premix is fed between two rollers that are smooth or provided with cavities of a defined shape and then rolled under pressure between them to form a leaf-shaped compacted material or shell¹. The rollers exert considerable linear pressure on the premix and can in

¹ *Translator's note:* Literal translation of 'Schülpe'

addition be heated or cooled if desired. When smooth rollers are used, smooth unstructured shells are obtained, while the use of patterned rollers results in correspondingly structured shells in which for example specific forms of the finished detergent particles can be predefined. The shell strip is then broken up into smaller pieces in a cutting and size-reducing step and can be processed into granulate particles which can then be finished, in particular converted into an approximately spherical shape, by surface treatment processes that are known per se. Equally in the case of roller compacting, the temperature of the pressing parts, in other words the rollers, is preferably a maximum of 150 °C, more preferably a maximum of 100 °C and in particular a maximum of 75 °C. In the case of roller compacting, especially preferred processes operate at process temperatures that are 10 deg C, and in particular not more than 5 deg C above the melting temperature or the upper limit of the melting range of the binder. Here it is also preferred for the duration of heat exposure in the compression zone of the smooth or recessed rollers to be not more than 2 minutes and preferably between 30 seconds and 1 minute.

[0073] The detergent of the invention can also be manufactured by pelleting. In this case, the premix is applied to a perforated surface and pressed, whilst undergoing plasticization, through the perforations by a pressure-generating body. In conventional forms of pelleting presses, the premix is compressed under pressure, plasticized, pressed through a perforated surface in the form of fine strips by means of a rotating roll, and then reduced to granulate particles by a cutting device. A great variety of pressure rolls and perforated dies can be used. For example, flat perforated discs can be used as well as concave or convex annular dies through which the material is pressed by one or more pressure rolls. The pressure rolls of disc apparatus can also be conical in shape, and in annular apparatus, the dies and pressure roll(s) can rotate in the same or in opposite directions. An apparatus that is suitable for carrying out the process is described for example in German OLS DE 38 16 842 A1. The annular die press disclosed in this specification consists of a rotating annular die which is provided with pressure channels and at least one pressure roll cooperating with its inside surface, which presses the material that is fed into the die space through the channels and into a material outlet. The annular die and pressure roll can be driven in the same direction, which results in less shear and hence in a lower rise in the temperature of the premix. Heatable or coolable

rolls can of course be used during pelleting, in order to obtain the desired premix temperature. In pelleting processes too, the temperature of the working parts, in other words the pressure rolls, is preferably not more than 150 °C, more preferably not more than 100 °C, and in particular it is not more than 75 °C. In the case of roller compacting [*sic*], especially preferred processes operate at process temperatures that are 10 deg C, and in particular not more than 5 deg C above the melting temperature or the upper limit of the melting range of the binder.

[0074] Shaped articles, particularly tablets, are generally manufactured by tableting or press-agglomeration methods. The resulting particulate press-agglomerates can either be used direct as detergents, or first post-treated and/or processed by the usual methods. Conventional post-treatments include for example dusting with finely particulate detergent or cleaner ingredients, which generally further increases the bulk density. However, another preferred post-treatment is the process in which dust-like or at least finely-divided ingredients (fines) are adhered to the particulate products manufactured in accordance with the invention which serve as a core, thereby giving compositions in which the fines form an outer coat. Advantageously, this is obtained by a melt agglomeration process.

[0075] In the preferred embodiment of the invention, the solid detergents are in the form of tablets, these tablets having rounded corners and edges for storage and transport reasons. The basic outline of these tablets can for example be circular or rectangular. Multi-layer tablets, in particular tablets with two or three layers which can also be of different colours, are especially preferred. The tablets can also contain pressed or unpressed components. Shaped articles with an especially advantageous rate of dissolution are obtained if before pressing the granular ingredients contain less than 20% by weight and preferably less than 10% by weight of particles with a diameter outside the range 0.02 - 5 mm. A particle size distribution in the range 0.05 - 2.0 mm and more especially 0.2 - 1.3 mm is preferred.

Examples

Determination of solubility

[0076] 5 g of the granulate with a particle size distributed narrowed to 0.8-1.25 mm were sprinkled into 1 litre of water at 25 °C over a period of 10 seconds. Turbulent flow conditions were set up in the water by means of a magnetic stirrer. After the granulate had been sprinkled into the water, stirring was continued for 10 seconds, thereafter a resting time of 4.5 minutes was allowed, and stirring with a magnetic stirrer was again continued for 10 seconds.

A vacuum filter was used to filter the mixture through a black muslin cloth and the surfactant content of the filtrate was determined.

[0077] The surfactant content of the filtrate was calculated as a percentage of the amount of surfactant used.

[0078] In Table 1, Examples 1A, 2A and 3A are examples in accordance with the invention; 1, 2, 3, 1B, 2B, 3B and 1C are comparative examples.

Table 1
Solubility of the surfactant granulates
(Formulation expressed as % of active substance)

	1	1A	2	2A	3	3A	1B	2B	3B	1C
Sulfofon 1218W ®	96	91					81			71
Glucopon 600 CSUP ®			40	40	40	40		40	40	
Zeolite Wessalith P			56	51	51	46		41	36	
Fatty alcohol C12/14					5	5			5	
Na sulphate										10
Residual moisture/salts	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Acusol 771 ®		5		5		5	15	15	15	15
% surfactant content of filtrate, calculated on the amount of surfactant used	41	60	48	69	49	70	62	71	70	61

Acusol 771®: modified polyacrylic acid salt ex Röhm & Haas, batch number 940 4003
Sulfofon 218W®: C12/18 fatty alcohol sulphate (25% C12-14 and 75% C16-18) ex Cognis
Glucopon 600 CSUP®: C12/14 alkylpolyglucoside ex Cognis

[0079] It was found surprisingly that even small amounts of Acusol® 771 resulted in a spontaneous disintegration of the granulate and the surfactant dissolved much more rapidly than when no Acusol was used. This is of particular importance at low washing temperatures (flushing² and washing process). Tripling the amount of Acusol in the surfactant granules produced no further improvement in the disintegration properties.

[0080] These improved properties of the surfactant granulates of the invention can also be utilised in finished formulations, for example in washing powders, cleaning powders, detergent tablets, cleaner tablets, dishwash powders and dishwash tablets.

Claims

1. Surfactant granulates with an improved dissolution rate obtained by granulating anionic and/or nonionic surfactants in the presence of not more than 6% by weight of modified polyacrylic acid salts as disintegration aids and optionally compacting same.
2. A process for the manufacture of surfactant granulates with an improved dissolution rate wherein anionic and/or nonionic surfactants are granulated in the presence of not more than 6% by weight of modified polyacrylic acid salts as disintegration aids and optionally compacted.
3. A process according to claim 2, characterised in that the anionic surfactants are alkylbenzenesulphonates, alkyl/alkenyl sulphates, soaps, alkane sulphonates, olefin sulphonates and/or methyl ester sulphonates and mixtures thereof.
4. A process according to one of claims 2 to 3, characterised in that the nonionic surfactants are alkyl and/or alkenyl oligoglycosides and/or fatty alcohol alkoxylates.

² *Translator's note:* 'Einspül-': I assume this refers to the detergent being flushed into the washing machine from the dispensing drawer

5. A process according to at least one of claims 2 to 4, characterised in that the surfactants are used as aqueous pastes or dry solids.

6. A process according to at least one of claims 2 to 5, characterised in that the granulates are compacted before, during or after granulation.

7. The use of surfactant granulates according to claim 1 to manufacture laundry, dishwash and cleaning compositions.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 62 645 A 1**

⑤ Int. Cl.7:
C 11 D 17/00

⑲ Aktenzeichen: 101 62 645.2
⑳ Anmeldetag: 20. 12. 2001
㉓ Offenlegungstag: 3. 7. 2003

DE 101 62 645 A 1

⑦① Anmelder:
Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, 40589
Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Kischkel, Ditmar, 40789 Monheim, DE; Weuthen,
Manfred, Dr., 40764 Langenfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Tensidgranulate mit verbesserter Auflösegeschwindigkeit durch Zusatz von modifizierten Polyacrylsäure-Salzen
- ⑤⑦ Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel und betrifft Tensidgranulate, die sich durch eine verbesserte Auflösegeschwindigkeit durch Zusatz von modifizierten Polyacrylsäure-Salzen auszeichnen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung.

DE 101 62 645 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 [0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel und betrifft Tensidgranulate, die sich durch eine verbesserte Auflösegeschwindigkeit durch Zusatz von modifizierten Polyacrylsäure-Salzen auszeichnen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung.

Stand der Technik

- 10 [0002] Zur Herstellung von festen Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel werden heutzutage bevorzugt Tenside in granularer Form eingesetzt. Zur Herstellung solcher Anbietungsformen haben sich die unterschiedlichsten Verfahren als geeignet erwiesen. Gemeinsam ist den im Handel befindlichen Tensidgranulaten jedoch, dass sie über eine unzureichende Auflösegeschwindigkeit insbesondere in kaltem Wasser verfügen. Waschmitteltabletten, die auf Basis von Alkylsulfat- oder Alkylglucosidgranulaten hergestellt werden, können aus diesem Grunde trotz Mitverwendung von erheblichen Mengen an Sprengmitteln nicht direkt in die Einspülkammer der Waschmaschine eingesetzt, sondern müssen der Waschflotte direkt zugesetzt werden.

- 15 [0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, Tensidgranulate zur Verfügung zu stellen, die bei Kontakt mit kaltem Wasser besonders schnell ohne Bildung einer Gelphase zerfallen, so dass die Nachteile des
20 Stands der Technik zuverlässig überwunden werden.

Beschreibung der Erfindung

- 25 [0004] Gegenstand der Erfindung sind Tensidgranulate mit verbesserter Auflösegeschwindigkeit, die man erhält, indem man anionische und/oder nichtionische Tenside in Gegenwart von maximal 6 Gew.-% modifizierten Polyacrylsäure-Salzen als Sprengmittel granuliert und gegebenenfalls kompaktiert.

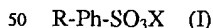
- [0005] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Granulate nicht nur eine ausgezeichnete Wasch- und Reinigungsleistung aufweisen, sondern auch über eine verbesserte Auflösegeschwindigkeit verfügen, was insbesondere ihre Verwendung zur Herstellung von solchen Waschmitteltabletten möglich macht, die direkt über die Einspülkammer der Waschmaschinen eidosiert werden können. Die Mitverwendung von weiteren Sprengmitteln ist bei der Herstellung derartiger Tabletten nicht mehr erforderlich.

- [0006] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten mit verbesserter Auflösegeschwindigkeit, bei dem man anionische und/oder nichtionische Tenside in Gegenwart von maximal 6 Gew.-% modifizierten Polyacrylsäure-Salzen granuliert und gegebenenfalls kompaktiert.

Anionische Tenside

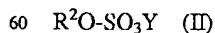
- [0007] Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)-sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyl-lactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylbenzolsulfonate, Alkyl/Alkenylsulfate, Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate und/oder Methylstersulfonate sowie deren Gemische eingesetzt.

[0008] Bevorzugte Alkylbenzolsulfonate folgen vorzugsweise der Formel (I),



in der R für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Insbesondere von diesen geeignet sind Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze.

- 55 [0009] Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer und/oder sekundärer Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (II) folgen,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen-

schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden.

[0010] Besonders bevorzugt sind Alkyl- und/oder Alkenylsulfate auf Basis von C_{16/18}-Talg-Fettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze. Im Falle von verzweigten primären Alkoholen handelt es sich um Oxoalkohole, wie sie z. B. durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an alpha-ständige Olefine nach dem SHOP-Verfahren zugänglich sind. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Dobanol® oder Neodol® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91®, 23®, 25®, 45®. Eine weitere Möglichkeit sind Oxoalkohole, wie sie nach dem klassischen Oxoprozeß der Enichema bzw. der Condea durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine erhalten werden. Bei diesen Alkoholmischungen handelt es sich um eine Mischung aus stark verzweigten Alkoholen. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Lial® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Lial 91®, 111®, 123®, 125®, 145®.

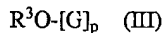
[0011] Insbesondere bevorzugt sind Alkyl- und/oder Alkenylsulfate auf Basis von pflanzlichen Fettalkoholen, die im wesentlichen, d. h. mindestens zu 10 Gew.-% ungesättigt sind, und Jodzahlen von 20 bis 130, vorzugsweise 20 bis 110, insbesondere 20 bis 85 und einen Konjungehalt kleiner 6 Gew.-%, vorzugsweise 4,5 Gew.-% haben. Der Alkenylrest kann sich von primären ungesättigten Alkoholen ableiten. Typische Beispiele ungesättigter Alkohole sind Undecen-1-ol, Lauroleinalkohol, Myristoleinalkohol, Palmitoleinalkohol, Petroselaidinalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol, Arachidonalkohol, Erucaalkohol, Brassidylalkohol, Palmoleylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, sowie deren Mischungen und Gemischen aus ungesättigten und gesättigten Fettalkoholen.

Nichtionische Tenside

[0012] Bei den nichtionischen Tensiden, die im Sinne der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Tensidkomponente der Granulate in Frage kommen, kann es sich beispielsweise um Fettalkohole, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Amineoxide handeln.

[0013] Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0014] Vorzugsweise werden solche nichtionische Tenside eingesetzt werden, welche sich abtrocknen lassen, insbesondere Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, die vorzugsweise der Formel (III) folgen,



in der R³ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP 0301298 A1 und WO 90/03977 verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (III) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt.

[0015] Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R³ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese erhalten werden.

[0016] Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglycoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R³ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

[0017] Weiterhin können Fettalkohole enthalten sein, die sich von einem Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere bevorzugt von 12 bis 16 Kohlenstoffatomen ableiten.

[0018] Dabei kann der Fettalkohol in separater Form in eingebracht werden oder verfahrensbedingt über die eingesetzten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden wird Fettalkohol eingesetzt. Der überschüssige Fettalkohol wird destillativ aus der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischung entfernt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich günstige rheologische Eigenschaften der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Mischungen ergeben, wenn dieser Überschuß an Fettalkohol nicht entfernt wird. Der Einsatz dieser Alkyl- und/

oder Alkenyloligoglycosid-Mischungen mit Fettalkohol ist demzufolge besonders bevorzugt.

- [0019] Werden anionische und nichtionische Tenside gemeinsam verwendet, so empfiehlt es sich, diese im Gewichtsverhältnis 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 1 : 5 bis 5 : 1 und insbesondere 1 : 2 bis 2 : 1 einzusetzen. Dabei können die Tenside sowohl als wässrige Pasten mit Feststoffgehalten (= Aktivsubstanzgehalten) von beispielsweise 1 bis 60, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% oder als trockene Feststoffe mit Restwassergehalten von typischerweise unter 10 und vorzugsweise unter 5 Gew.-% eingesetzt werden.

Sprengmittel

- 10 [0020] Unter dem Begriff Sprengmittel sind Stoffe zu verstehen, die in den Tensidgranulaten enthalten sind, um deren Zerfall beim Inkontaktbringen mit Wasser zu beschleunigen. Übersichten hierzu finden sich z. B. in J. Pharm. Sci. 61 (1972) oder Römpp Chemilexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 4440. Die Sprengmittel können im Granulat makroskopisch betrachtet homogen verteilt vorliegen, können mikroskopisch gesehen jedoch herstellungsbedingt Zonen erhöhter Konzentration bilden.
- 15 [0021] Erfindungsgemäß werden als Sprengmittel modifizierte Polyacrylsäuresalze eingesetzt. Insbesondere ist unter diesem Begriff Acusol 771® der Firma Röhm & Haas (z. B. Chargen-Nr. 9404003) zu verstehen. Es hat sich gezeigt, dass bereits geringe Mengen an modifizierte Polyacrylsäuresalzen die gewünschten Tenseideigenschaften bewirken. Deshalb ist der Einsatz von maximal 6 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% modifizierten Polyacrylsäuresalzen bevorzugt.
- 20 [0022] Es empfiehlt sich weiterhin, den Wassergehalt der Tensidgranulate so einzustellen, dass bei Lagerung nicht automatisch eine Quellung einsetzt. Vorzugsweise sollte der Restwassergehalt 10 Gew.-% nicht übersteigen.

Granulierung und Kompaktierung

- 25 [0023] Die Herstellung der Tensidgranulate, also die Granulierung und/oder die Kompaktierung kann in der für Waschmittel bekannten Art und Weise erfüllen. Dabei ist es insbesondere möglich, die Granulate vor, während oder nach der Granulierung zu kompaktieren.
- [0024] Eine besonders bevorzugte Möglichkeit zur Herstellung der Tensidgranulate besteht darin, die Mischungen einer Wirbelschichtgranulierung ("SKET"-Granulierung) zu unterwerfen. Hierunter ist eine Granulierung unter gleichzeitiger Trocknung zu verstehen, die vorzugsweise batchweise oder kontinuierlich erfolgt. Dabei können die Mischungen aus Tensiden und Sprengmitteln sowohl in getrocknetem Zustand als auch als wässrige Zubereitung eingesetzt werden.
- 30 Bevorzugt eingesetzte Wirbelschicht-Apparate besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von 0,4 bis 5 m. Vorzugsweise wird die Granulierung bei Wirbelluftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 8 m/s durchgeführt. Der Austrag der Granulate aus der Wirbelschicht erfolgt vorzugsweise über eine Größenklassierung der Granulate. Die Klassierung kann beispielsweise mittels einer Siebvorrichtung oder durch einen entgegengeführten Luftstrom (Sichterluft) erfolgen, der so reguliert wird, dass erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht entfernt und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Üblicherweise setzt sich die einströmende Luft aus der beheizten oder unbeheizten Sichterluft und der beheizten Bodenluft zusammen. Die Bodenlufttemperatur liegt dabei zwischen 80 und 400, vorzugsweise 90 und 350°C. Vorteilhafterweise wird zu Beginn der Granulierung eine Startmasse, beispielsweise ein Tensidgranulat aus einem früheren Versuchsansatz, vorgelegt.
- 35 [0025] Weitere Verfahren wie beispielsweise die Kompaktierung durch Extrusion oder im Walzenstuhl werden im folgenden im Kapitel "Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel" erläutert. Die Anwendung dieser Techniken auf die Herstellung der erfindungsgemäßen Tensidgranulate kann analog erfolgen.
- [0026] Um die Verarbeitung in den genannten Prozessen zu erleichtern, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Tensidgranulaten Granulier- und Kompaktierhilfsmittel, wie beispielsweise Polyethylenglycolwache in Mengen von 1 bis
- 45 10 und vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% – bezogen auf die Granulate – zuzusetzen, die vor allem das Gleit- und Haftverhalten der Produkte verbessern und den notwendigen Energieeinsatz herabsetzen. Wird die gewünschte Korngrößenverteilung nicht schon allein durch die Kompaktierung erreicht, können weitere Schritte, wie beispielsweise eine Klassierung nachgeschaltet werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

- 50 [0027] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der Tensidgranulate zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 25 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – enthalten sein können. Die Mittel können dabei sowohl in Form von Pulvern, Granulaten, Extrudaten, Agglomeraten oder insbesondere Tabletten vorliegen und weitere typische Inhaltsstoffe beinhalten.
- [0028] Primäre Bestandteile der Mittel können beispielsweise weitere anionische, nichtionische, kationische, amphotere und/oder zwitterionische Tenside sein, vorzugsweise sind jedoch anionische Tenside bzw. Kombinationen von anionischen und nichtionischen Tensiden zugegen, sofern diese nicht mit den Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Granulate identisch sind.
- 60 [0029] Die Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel können des weiteren anorganische und organische Buildersubstanzen enthalten, wobei als anorganische Buildersubstanzen hauptsächlich Zeolithe, kristalline Schichtsilicate, amorphe Silicate und – soweit zulässig – auch Phosphate, wie z. B. Tripolyphosphat zum Einsatz kommen. Die Menge an Co-Builder ist dabei auf die bevorzugten Mengen an Phosphaten anzurechnen.
- 65 [0030] Der als Waschmittelbuilder häufig eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise Zeolith MAP^(R) (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P wie auch Y. Von besonderem Interesse ist auch ein cokrystallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und

Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S. p. A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0031] Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0164514 A1 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β-Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Weitere geeignete Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE 23 34 899 A1, EP 0026529 A1 und DE 35 26 405 A1 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z. B. solche der allgemeinen Formeln

$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_x\text{Al}_{4-x})\text{O}_{20}$ Montmorillonit

$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-z}\text{Li}_z)\text{O}_{20}$ Hectorit

$(\text{OH})_4\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y(\text{Mg}_{6-z}\text{Al}_z)\text{O}_{20}$ Saponit

mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na⁺ und Ca²⁺ enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus US 3,966,629, US 4,062,647, EP 0026529 A1 und EP 0028432 A1 bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind.

[0032] Zu den bevorzugten Buildersubstanzen gehören auch amorphe Natriumsilicate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilicaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silicate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silicatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silicate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 44 00 024 A1 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silicate, compoundingierte amorphe Silicate und übertrocknete röntgenamorphe Silicate.

[0033] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen nicht mehr als 25 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das fertige Mittel. In einigen Fällen hat es sich gezeigt, dass insbesondere Tripolyphosphate schon in geringen Mengen bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, in Kombination mit anderen Buildersubstanzen zu einer synergistischen Verbesserung des Sekundärwaschvermögens führen.

[0034] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0035] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-

Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000. Bei den oxidierten Derivaten von Dextrinen handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren.

[0036] Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0037] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0038] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0280223 A1 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0039] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0040] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silicate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilicat, vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt an Natriumcarbonat in den Endzubereitungen beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilicat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%.

[0041] Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel weitere bekannte Zusatzstoffe, beispielsweise Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Entschäumer, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Farb- und Duftstoffe und dergleichen enthalten.

[0042] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperboratmonohydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0043] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorie, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 A1 und DE 196 16 767 A1 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0525239 A1 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 A1 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 A1 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0446982 B1 und EP 0453 003 B1 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 A1 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 A1 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 A1 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molyb-

dän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 A1 bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 A1 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0272030 A1 beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0693550 A1 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0392592 A1 bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0443651 B1 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0458397 A1, EP 0458398 A1, EP 0549271 A1, EP 0549272 A1, EP 0544490 A1 und EP 0544519 A1 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 A1 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

[0044] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0045] Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

[0046] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0047] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

[0048] Als schmutzabweisende Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d. h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymere zeichnen sich durch ein durch-

- schnittliches Molekulargewicht von etwa 5.000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymere, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeres von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).
- [0049] Als Entschäumer können wachsartige Verbindungen eingesetzt werden. Als "wachsartig" werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25°C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50°C und insbesondere über 70°C aufweisen. Die wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d. h. bei 20°C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf. Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumersubstanzen enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Alternativ können natürlich auch die für diesen Zweck bekannten Siliconverbindungen eingesetzt werden.
- [0050] Geeignete Paraffinwachse stellen im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25°C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus EP 0309931 A1 bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62°C bis 90°C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42°C bis 56°C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35°C bis 40°C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30°C bis 90°C erstarren. Dabei ist zu beachten, dass auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30°C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40°C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60°C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80°C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90°C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85°C, insbesondere bei 75°C bis 82°C. Bei den Paraffinwachsen kann es sich um Petrolatum, mikrokristalline Wachse bzw. hydrierte oder partiell hydrierte Paraffinwachse handeln.
- [0051] Geeignete Bisamide als Entschäumer sind solche, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkyldiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethyldiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bismyristoylthyldiamin, Bispalmitoylthyldiamin, Bisstearoylthyldiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethyldiamins.
- [0052] Geeignete Carbonsäureester als Entschäumer leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure. Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohol mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Polyvinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird. In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Penterythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür. Beispiele für geeignete natürliche Ester als Entschäumer sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern $\text{CH}_3(\text{OH})_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ besteht, und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.
- [0053] Geeignete Carbonsäuren als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 18 bis 22 C-Atomen. Geeignete Fettalkohole als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren.
- [0054] Weiterhin können zusätzlich Dialkylether als Entschäumer enthalten sein. Die Ether können asymmetrisch oder aber symmetrisch aufgebaut sein, d. h. zwei gleiche oder verschiedene Alkylketten, vorzugsweise mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Typische Beispiele sind Di-n-octylether, Di-i-octylether und Di-n-stearylether, insbesondere geeignet sind Dialkylether, die einen Schmelzpunkt über 25°C, insbesondere über 40°C aufweisen.

[0055] Weitere geeignete Entschäumerverbindungen sind Fettketone, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von Carbonsäuremagnesiumsalzen aus, die bei Temperaturen oberhalb von 300°C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Wasser pyrolysiert werden, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 25 53 900 OS. Geeignete Fettketone sind solche, die durch Pyrolyse der Magnesiumsalze von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure hergestellt werden. 5

[0056] Weitere geeignete Entschäumer sind Fettsäurepolyethylenglykolester, die vorzugsweise durch basisch homogen katalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettsäuren erhalten werden. Insbesondere erfolgt die Anlagerung von Ethylenoxid an die Fettsäuren in Gegenwart von Alkanolaminen als Katalysatoren. Der Einsatz von Alkanolaminen, speziell Triethanolamin, führt zu einer äußerst selektiven Ethoxylierung der Fettsäuren, insbesondere dann, wenn es darum geht, niedrig ethoxylierte Verbindungen herzustellen. Innerhalb der Gruppe der Fettsäurepolyethylenglykolester werden solche bevorzugt, die einen Schmelzpunkt über 25°C, insbesondere über 40°C aufweisen. 10

[0057] Innerhalb der Gruppe der wachsartigen Entschäumer werden besonders bevorzugt die beschriebenen Paraffinwachs alleine als wachsartige Entschäumer eingesetzt oder in Mischung mit einem der anderen wachsartigen Entschäumer, wobei der Anteil der Paraffinwachs in der Mischung vorzugsweise über 50 Gew.-% – bezogen auf wachsartige Entschäumermischung – ausmacht. Die Paraffinwachs können bei Bedarf auf Träger aufgebracht sein. Als Trägermaterial sind alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien geeignet. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien sind Alkalicarbonat, Alumosilicate, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat, und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilicaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO₂ von 1 : 1,5 bis 1 : 3,5. Die Verwendung derartiger Silicate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilicaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilicaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas. Weiterhin können Silicate Verwendung finden, welche unter der Bezeichnung Aerosil® oder Sipernat® im Handel sind. Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere von 75 : 25 bis 50 : 50. Als Träger ist auch native Stärke geeignet, die aus Amylose und Amylopektin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich. Als Trägermaterialien können einzeln oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonat, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilicate, Alkalisilicate, Polycarboxylate, Celluloseether, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. 20
25
30
35
40

Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilicaten, insbesondere Natriumsilicat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat und Zeolithen. 40

[0058] Geeignete Silicone sind übliche Organopolysiloxane, die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen können. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0496510 A1 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Es können aber auch über Siloxan vernetzte Verbindungen eingesetzt werden, wie sie dem Fachmann unter der Bezeichnung Siliconharze bekannt sind. In der Regel enthalten die Polydiorganosiloxane feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane. Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25°C im Bereich von 5 000 mPa · s bis 30 000 mPa · s, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPa · s. Die Silicone sind vorzugsweise auf Trägermaterialien aufgebracht. Geeignete Trägermaterialien sind bereits im Zusammenhang mit den Paraffinen beschrieben worden. Die Trägermaterialien sind in der Regel in Mengen von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 45 bis 75 Gew.-% – bezogen auf Entschäumer – enthalten. 45
50

[0059] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrate, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. 60
65

[0060] Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteil-

haft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

- 5 [0061] Falls gewünscht können die Endzubereitungen noch anorganische Salze als Füll- bzw. Stellmittel enthalten, wie beispielsweise Natriumsulfat, welches vorzugsweise in Mengen von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% – bezogen auf Mittel – enthalten ist.

Herstellung der Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel

- 10 [0062] Die unter Einsatz der erfindungsgemäßen Tensidgranulate erhältlichen Zubereitungen können in Form von Pulvern, Extrudaten, Granulaten oder Agglomeraten hergestellt bzw. eingesetzt werden. Es kann sich dabei sowohl um Universal- als auch Fein- bzw. Colorwaschmittel, gegebenenfalls in Form von Kompaktaten oder Superkompaktaten handeln. Zur Herstellung solcher Mittel sind die entsprechenden, aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, geeignet.
- 15 Bevorzugt werden die Mittel dadurch hergestellt, dass verschiedene teilchenförmige Komponenten, die Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, miteinander vermischt werden.

- [0063] Die teilchenförmigen Komponenten können durch Sprühtrocknung, einfaches Mischen oder komplexe Granulationsverfahren, beispielsweise Wirbelschichtgranulation, hergestellt werden. Bevorzugt ist dabei insbesondere, dass mindestens eine tensidhaltige Komponente durch Wirbelschichtgranulation hergestellt wird. Weiter kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn wässrige Zubereitungen des Alkalisilicats und des Alkalicarbonats gemeinsam mit anderen Waschmittelinhaltsstoffen in einer Trocken einrichtung versprüht werden, wobei gleichzeitig mit der Trocknung eine Granulation stattfinden kann.

- [0064] Bei der Trockeneinrichtung, in die die wässrige Zubereitung versprüht wird, kann es sich um beliebige Trockenapparaturen handeln. In einer bevorzugten Verfahrensführung wird die Trocknung als Sprühtrocknung in einem Trockenturm durchgeführt. Dabei werden die wässrigen Zubereitungen in bekannter Weise einem Trocknungsgasstrom in feinvverteilter Form ausgesetzt. In Patentveröffentlichungen der Firma Henkel wird eine Ausführungsform der Sprühtrocknung mit überhitztem Wasserdampf beschrieben. Das dort offenbarte Arbeitsprinzip wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht. Verwiesen wird hier insbesondere auf die nachfolgenden Druckschriften: DE 40 30 688 A1 sowie die weiterführenden Veröffentlichungen gemäß DE 42 04 035 A1; 20 DE 42 04 090 A1; DE 42 06 050 A1; DE 42 06 521 A1; DE 42 06 495 A1; DE 42 08 773 A1; DE 42 09 432 A1 und DE 42 34 376 A1. Dieses Verfahren wurde schon im Zusammenhang mit der Herstellung des Entschäumerkorn vorgestellt.

- [0065] In einer anderen, insbesondere wenn Mittel hoher Schüttdichte erhalten werden sollen, bevorzugten Variante werden die Gemische anschließend einem Kompaktierungsschritt unterworfen, wobei weitere Inhaltsstoffe den Mitteln erst nach dem Kompaktierungsschritt zugemischt werden. Die Kompaktierung der Inhaltsstoffe findet in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in einem Preßagglomerationsverfahren statt. Der Preßagglomerationsvorgang, dem das feste Vorgemisch (getrocknetes Basiswaschmittel) unterworfen wird, kann dabei in verschiedenen Apparaten realisiert werden. Je nach dem Typ des verwendeten Agglomerators werden unterschiedliche Preßagglomerationsverfahren unterschieden. Die vier häufigsten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Preßagglomerationsverfahren sind dabei die Extrusion, das Walzenpressen bzw. -kompaktieren, das Lochpressen (Pelletieren) und das Tablettieren, 40 so dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Preßagglomerationsvorgänge Extrusions-, Walzenkompaktierungs-, Pelletierungs- oder Tablettierungsvorgänge sind.

- [0066] Allen Verfahren ist gemeinsam, dass das Vorgemisch unter Druck verdichtet und plastifiziert wird und die einzelnen Partikel unter Verringerung der Porosität aneinandergedrückt werden und aneinander haften. Bei allen Verfahren (bei der Tablettierung mit Einschränkungen) lassen sich die Werkzeuge dabei auf höhere Temperaturen aufheizen oder zur Abführung der durch Scherkräfte entstehenden Wärme kühlen.

- [0067] In allen Verfahren kann als Hilfsmittel zur Verdichtung ein oder mehrere Bindemittel eingesetzt werden. Dabei soll jedoch klargestellt sein, dass an sich immer auch der Einsatz von mehreren, verschiedenen Bindemitteln und Mischungen aus verschiedenen Bindemitteln möglich ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein 50 Bindemittel eingesetzt, dass bei Temperaturen bis maximal 130°C, vorzugsweise bis maximal 100°C und insbesondere bis 90°C bereits vollständig als Schmelze vorliegt. Das Bindemittel muss also je nach Verfahren und Verfahrensbedingungen ausgewählt werden oder die Verfahrensbedingungen, insbesondere die Verfahrenstemperatur, müssen – falls ein bestimmtes Bindemittel gewünscht wird – an das Bindemittel angepasst werden.

- [0068] Der eigentliche Verdichtungsprozess erfolgt dabei vorzugsweise bei Verarbeitungstemperaturen, die zumindest im Verdichtungsschritt mindestens der Temperatur des Erweichungspunkts, wenn nicht sogar der Temperatur des Schmelzpunkts des Bindemittels entsprechen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Verfahrenstemperatur signifikant über dem Schmelzpunkt bzw. oberhalb der Temperatur, bei der das Bindemittel als Schmelze vorliegt. Insbesondere ist es aber bevorzugt, dass die Verfahrenstemperatur im Verdichtungsschritt nicht mehr als 20°C über der Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegt. Zwar ist es technisch durchaus möglich, auch noch höhere Temperaturen einzustellen; es hat sich aber gezeigt, dass eine Temperaturdifferenz zur Schmelztemperatur bzw. zur Erweichungstemperatur des Bindemittels von 20°C im allgemeinen durchaus ausreichend ist und noch höhere Temperaturen keine zusätzlichen Vorteile bewirken. Deshalb ist es – insbesondere auch aus energetischen Gründen – besonders bevorzugt, zwar oberhalb, jedoch so nah wie möglich am Schmelzpunkt bzw. an der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zu arbeiten. Eine derartige Temperaturführung besitzt den weiteren Vorteil, dass auch thermisch empfindliche Rohstoffe, beispielsweise Peroxybleichmittel wie Perborat und/oder Percarbonat, aber auch Enzyme, zunehmend ohne gravierende Aktivsubstanzverluste verarbeitet werden können. Die Möglichkeit der genauen Temperatursteuerung des Binders insbesondere im entscheidenden Schritt der Verdichtung, also zwischen der Vermischung/Homogenisierung des Vorgemisches und der Formgebung, erlaubt eine energetisch sehr gün-

stige und für die temperaturempfindlichen Bestandteile des Vorgemisches extrem schonende Verfahrensführung, da das Vorgemisch nur für kurze Zeit den höheren Temperaturen ausgesetzt ist. In bevorzugten Preßagglomerationsverfahren weisen die Arbeitswerkzeuge des Preßagglomerators (die Schnecke(n) des Extruders, die Walze(n) des Walzenkompaktors sowie die Preßwalze(n) der Pelletpresse) eine Temperatur von maximal 150°C, vorzugsweise maximal 100°C und insbesondere maximal 75°C auf und die Verfahrenstemperatur liegt bei 30°C und insbesondere maximal 20°C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels. Vorzugsweise beträgt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Preßagglomeratoren maximal 2 Minuten und liegt insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

[0069] Bevorzugte Bindemittel, die allein oder in Mischung mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden können, sind Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere die Sulfate und/oder die Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12 000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Für eine genauere Beschreibung der modifizierten Polyalkylenglykolether wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 93/02176 verwiesen. Im Rahmen dieser Erfindung zählen zu Polyethylenglykolen solche Polymere, bei deren Herstellung neben Ethylenglykol ebenso C₃-C₅-Glykole sowie Glycerin und Mischungen aus diesen als Startmoleküle eingesetzt werden. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfaßt. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind. Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12 000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen. Als Bindemittel können jedoch auch Polyethylenglykole eingesetzt werden, welche an sich bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar in flüssigem Stand vorliegen; hier ist vor allem von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse von 200, 400 und 600 die Rede. Allerdings sollten diese an sich flüssigen Polyethylenglykole nur in einer Mischung mit mindestens einem weiteren Bindemittel eingesetzt werden, wobei diese Mischung wieder den erfindungsgemäßen Anforderungen genügen muss, also einen Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt von mindestens oberhalb 45°C aufweisen muss. Ebenso eignen sich als Bindemittel niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30 000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30 000, beispielsweise um 10 000. Polyvinylpyrrolidone werden vorzugsweise nicht als alleinige Bindemittel, sondern in Kombination mit anderen, insbesondere in Kombination mit Polyethylenglykolen, eingesetzt.

[0070] Das verdichtete Gut weist direkt nach dem Austritt aus dem Herstellungsapparat vorzugsweise Temperaturen nicht oberhalb von 90°C auf, wobei Temperaturen zwischen 35 und 85°C besonders bevorzugt sind. Es hat sich herausgestellt, dass Austrittstemperaturen – vor allem im Extrusionsverfahren – von 40 bis 80°C, beispielsweise bis 70°C, besonders vorteilhaft sind.

[0071] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Waschmittel mittels einer Extrusion hergestellt, wie sie beispielsweise in dem europäischen Patent EP 0486592 B1 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 93/02176 und WO 94/09111 bzw. WO 98/12299 beschrieben werden. Dabei wird ein festes Vorgemisch unter Druck strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmbare Granulatdimension zugeschnitten. Das homogene und feste Vorgemisch enthält ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, welches bewirkt, dass das Vorgemisch unter dem Druck bzw. unter dem Eintrag spezifischer Arbeit plastisch erweicht und extrudierbar wird. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel sind Tenside und/oder Polymere. Zur Erläuterung des eigentlichen Extrusionsverfahrens wird hiermit ausdrücklich auf die obengenannten Patente und Patentanmeldungen verwiesen. Vorzugsweise wird dabei das Vorgemisch vorzugsweise einem Planetwalzenextruder oder einem 2-Wellen-Extruder bzw. 2-Schnecken-Extruder mit gleichlaufender oder gegenlaufender Schneckenführung zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur aufgeheizt sein können. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch unter Druck, der vorzugsweise mindestens 25 bar beträgt, bei extrem hohen Durchsätzen in Abhängigkeit von dem eingesetzten Apparat aber auch darunter liegen kann, verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu etwa kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. So gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorherbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepasst sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis der abgeschlagenen primären Granulate liegt dabei vorzugsweise im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohextrudat vorliegende Kanten abgerundet, so dass letztlich kugelförmig bis annähernd kugelförmige Extrudatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mitverwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, dass in dieser Stufe nur geringe Mengen an Feinkornanteil entstehen. Eine Trocknung, welche in den obengenannten Dokumenten des Standes der Technik als bevorzugte Ausführungsform beschrieben wird, ist anschließend möglich, aber nicht zwingend erforderlich. Es kann gerade bevorzugt sein, nach dem Kompaktierungsschritt keine Trocknung mehr durchzuführen. Alternativ können Extrusionen/

Verpressungen auch in Niederdruckextrudern, in der Kahl-Press (Fa. Amandus Kahl) oder im Bextruder der Fa. Bepex durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Temperaturführung im Übergangsbereich der Schnecke, des Vorverteilers und der Düsenplatte derart gestaltet, dass die Schmelztemperatur des Bindemittels bzw. die obere Grenze des Schmelzbereichs des Bindemittels zumindest erreicht, vorzugsweise aber überschritten wird. Dabei liegt die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der Extrusion vorzugsweise unterhalb von 2 Minuten und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute.

[0072] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können auch mittels einer Walzenkompaktierung hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch gezielt zwischen zwei glatte oder mit Vertiefungen von definierter Form versehene Walzen eindosiert und zwischen den beiden Walzen unter Druck zu einem blattförmigen Kompaktat, der sogenannten Schülpe, ausgewalzt. Die Walzen üben auf das Vorgemisch einen hohen Liniendruck aus und können je nach Bedarf zusätzlich geheizt bzw. gekühlt werden. Bei der Verwendung von Glattwalzen erhält man glatte, unstrukturierte Schülpenbänder, während durch die Verwendung strukturierter Walzen entsprechend strukturierte Schülpen erzeugt werden können, in denen beispielsweise bestimmte Formen der späteren Waschmittelteilchen vorgegeben werden können. Das Schülpenband wird nachfolgend durch einen Abschlag- und Zerkleinerungsvorgang in kleinere Stücke gebrochen und kann auf diese Weise zu Granulatkörnern verarbeitet werden, die durch weitere an sich bekannte Oberflächenbehandlungsverfahren veredelt, insbesondere in annähernd kugelförmige Gestalt gebracht werden können. Auch bei der Walzenkompaktierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Walzen, bevorzugt bei maximal 150°C, vorzugsweise bei maximal 100°C und insbesondere bei maximal 75°C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10°C, insbesondere maximal 5°C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen. Hierbei ist es weiter bevorzugt, dass die Dauer der Temperatureinwirkung im Kompressionsbereich der glatten oder mit Vertiefungen von definierter Form versehenen Walzen maximal 2 Minuten beträgt und insbesondere in einem Bereich zwischen 30 Sekunden und 1 Minute liegt.

[0073] Das erfindungsgemäße Waschmittel kann auch mittels einer Pelletierung hergestellt werden. Hierbei wird das Vorgemisch auf eine perforierte Fläche aufgebracht und mittels eines druckgebenden Körpers unter Plastifizierung durch die Löcher gedrückt. Bei üblichen Ausführungsformen von Pelletpressen wird das Vorgemisch unter Druck verdichtet, plastifiziert, mittels einer rotierenden Walze in Form feiner Stränge durch eine perforierte Fläche gedrückt und schließlich mit einer Abschlagvorrichtung zu Granulatkörnern zerkleinert. Hierbei sind die unterschiedlichsten Ausgestaltungen von Druckwalze und perforierter Matrice denkbar. So finden beispielsweise flache perforierte Teller ebenso Anwendung wie konkave oder konvexe Ringmatrizen, durch die das Material mittels einer oder mehrerer Druckwalzen hindurchgepreßt wird. Die Preßrollen können bei den Tellergeräten auch konisch geformt sein, in den ringförmigen Geräten können Matrizen und Preßrolle(n) gleichläufigen oder gegenläufigen Drehsinn besitzen. Ein zur Durchführung des Verfahrens geeigneter Apparat wird beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift DE 38 16 842 A1 beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarte Ringmatrizenpresse besteht aus einer rotierenden, von Preßkanälen durchsetzten Ringmatrize und wenigstens einer mit deren Innenfläche in Wirkverbindung stehenden Preßrolle, die das dem Matrizenraum zugeführte Material durch die Preßkanäle in einen Materialaustrag presst. Hierbei sind Ringmatrize und Preßrolle gleichsinnig antreibbar, wodurch eine verringerte Scherbelastung und damit geringere Temperaturerhöhung des Vorgemischs realisierbar ist. Selbstverständlich kann aber auch bei der Pelletierung mit heiz- oder kühlbaren Walzen gearbeitet werden, um eine gewünschte Temperatur des Vorgemischs einzustellen. Auch bei der Pelletierung liegt die Temperatur der pressenden Werkzeuge, also der Druckwalzen oder Preßrollen, bevorzugt bei maximal 150°C, vorzugsweise bei maximal 100°C und insbesondere bei maximal 75°C. Besonders bevorzugte Herstellungsverfahren arbeiten bei der Walzenkompaktierung mit Verfahrenstemperaturen, die 10°C, insbesondere maximal 5°C oberhalb der Schmelztemperatur bzw. der oberen Temperaturgrenze des Schmelzbereichs des Bindemittels liegen.

[0074] Die Herstellung von Formkörpern, vorzugsweise solchen in Tablettenform, erfolgt in der Regel durch Tablettenbildung bzw. Preßagglomeration. Die erhaltenen teilchenförmigen Preßagglomerate können entweder direkt als Waschmittel eingesetzt oder zuvor nach üblichen Methoden nachbehandelt und/oder aufbereitet werden. Zu den üblichen Nachbehandlungen zählen beispielsweise Abpuderungen mit feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wodurch das Schüttgewicht im allgemeinen weiter erhöht wird. Eine bevorzugte Nachbehandlung stellt jedoch auch die Verfahrensweise dar, wobei staubförmige oder zumindest feinteilige Inhaltsstoffe (die sogenannten Feinanteile) an die erfindungsgemäß hergestellten teilchenförmigen Verfahrensendprodukte, welche als Kern dienen, angeklebt werden und somit Mittel entstehen, welche diese sogenannten Feinanteile als Außenhülle aufweisen. Vorteilhafterweise geschieht dies wiederum durch eine Schmelzagglomeration.

[0075] In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die festen Waschmittel in Tablettenform vor, wobei diese Tabletten insbesondere aus lager- und transporttechnischen Gründen vorzugsweise abgerundete Ecken und Kanten aufweisen. Die Grundfläche dieser Tabletten kann beispielsweise kreisförmig oder rechteckig sein. Mehrschichtentabletten, insbesondere Tabletten mit 2 oder 3 Schichten, welche auch farblich verschieden sein können, sind vor allem bevorzugt. Die Tabletten können dabei auch gepresste und ungepresste Anteile enthalten. Formkörper mit besonders vorteilhafter Auflösungsgeschwindigkeit werden erhalten, wenn die granularen Bestandteile vor dem Verpressen einen Anteil an Teilchen, die einen Durchmesser außerhalb des Bereiches von 0,02 bis 6 mm besitzen, von weniger als 20, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt ist eine Teilchengrößenverteilung im Bereich von 0,05 bis 2,0 und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,3 mm.

Beispiele

Bestimmung der Löslichkeit

[0076] 5 g des Granulates mit einer auf 0,8 bis 1,25 mm eingeeengten Korngrößenverteilung wurden in 1 Liter Wasser von 25°C während 10 s eingestreut. Das Wasser wurde mittels Magnetrührer in eine turbulente Strömung versetzt. Nach

dem Einstreuen wurde 10 s nachgerührt, anschließend eine Standzeit von 4,5 min eingehalten und anschließend nochmals für 10 s mittels eines Magnetrührers durchgerührt. Mittels einer Saugnutsche wurde das Gemenge über ein schwarzes Nesselgewebe abfiltriert und anschließend der Tensidgehalt im Filtrat bestimmt.

[0077] Der Tensidgehalt im Filtrat wurde prozentual auf die eingesetzte Tensidmenge berechnet.

[0078] In der Tabelle 1 stellen die Beispiele 1A, 2A, 3A, die erfindungsgemäßen Beispiele dar 1, 2, 3, 1B, 2B, 3B und 1C sind Vergleichsbeispiele.

Tabelle 1

Löslichkeit der Tensidgranulate

Rezepturangaben in % Aktivsubstanz (AS)

	1	1A	2	2A	3	3A	1B	2B	3B	1C
Sulfofon 1218W®	96	91					81			71
Glucopon 600 CSUP®			40	40	40	40		40	40	
Zeolith Wessalith P			56	51	51	46		41	36	
Fettalkohol C12/14					5	5			5	
Na-Sulfat										10
Restfeuchte/Salze	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Acusol 771®		5		5		5	15	15	15	15
% Tensidgehalt im Filtrat bezogen auf das eingesetzte Tensid	41	60	48	69	49	70	62	71	70	61

Acusol 771®: Modifiziertes Polyacrylsäuresalz von Röhm und Haas, Chargen-Nummer: 940 4003

Sulfofon 1218W®:Fettalkoholsulfat C12/18 (25% C12-14 und 75% C 16-18) von Cognis

Glucopon 600 CSUP®: Alkylpolyglucosid C 12/14 von Cognis

[0079] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bereits geringe Mengen an Acusol® 771 zu einem spontanen Zerfall der Granulate führen und das Tensid erheblich schneller in Lösung geht als ohne Verwendung von Acusol. Dieses ist insbesondere bei niedrigen Wassertemperaturen (Einspül und Waschprozess) von besonderer Bedeutung. Eine Verdreifachung der Menge an Acusol in den Tensidgranulaten führt zu keiner weiteren Verbesserung der Zerfallseigenschaften.

[0080] Diese verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Tensidgranulate lassen sich auch in Endformulierungen wie z. B. in Waschpulvern, Reinigungspulvern, Waschmitteltabletten, Reinigertabletten, Spülmittelpulver, Spülmitteltabletten nutzen.

Patentansprüche

1. Tensidgranulate mit verbesserter Auflösegeschwindigkeit, dadurch erhältlich, dass man anionische und/oder nichtionische Tenside in Gegenwart von maximal 6 Gew.-% modifizierte Polyacrylsäuresalze als Sprengmittel granuliert und gegebenenfalls kompaktiert.

2. Verfahren zur Herstellung von Tensidgranulaten mit verbesserter Auflösegeschwindigkeit, bei dem man anionische und/oder nichtionische Tenside in Gegenwart von maximal 6 Gew.-% modifizierten Polyacrylsäuresalzen als Sprengmittel granuliert und gegebenenfalls kompaktiert.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als anionische Tenside Alkylbenzolsulfonate, Alkyl/Alkenylsulfate, Seifen, Alkansulfonate, Olefinsulfonate und/oder Methylestersulfonate sowie deren Gemische einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als nichtionische Tenside Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder Fettalkoholalkoholalkoxylate einsetzt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tenside als wäßrige Pasten oder trockene Feststoffe einsetzt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Granulate vor, während oder nach der Granulierung kompaktiert.

7. Verwendung von Tensidgranulaten nach Anspruch 1 zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln.

THIS PAGE BLANK (USPTO)